

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

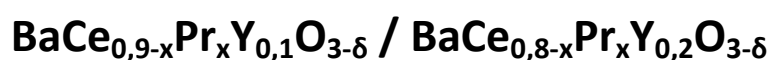
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química



PROYECTO FIN DE CARRERA

Ingeniería Industrial

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS:



**BÚSQUEDA DE CONDUCTORES PROTÓNICOS PARA SU
UTILIZACIÓN COMO ELECTROLITOS EN PILAS DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs).**

Autor: Carlos Sánchez-Cortés Guijarro

Director: Alejandro Várez Álvarez

Codirectora: Blanca Isabel Arias Serrano

Octubre 2012

Agradecimientos

Este proyecto fin de carrera no podría haberse realizado sin la ayuda y apoyo de todas las personas que me han rodeado a lo largo de estos años.

En primer lugar, quería agradecer a mis directores de proyecto Alejandro y Blanca todo el tiempo empleado, sus enseñanzas, sus consejos y el enorme esfuerzo que han hecho en ayudarme en todo momento que lo he necesitado sin poner nunca ningún impedimento. Por otra parte, dar las gracias a todo el departamento y técnicos por su simpatía y colaboración siempre que lo he requerido.

También quiero dar las gracias a Ricardo y a Wilmer por recibirnos cuando lo hemos necesitado en Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del CSIC y ayudarnos con el horno de impedancia y a la preparación de muestras para su medición.

A mis compañeros de trabajo y a mis jefes por comprender siempre mi situación y ayudarme en todo lo que necesitaba.

A mis amigos de toda la vida y a los de la universidad Carlos III con los que he pasado tan buenos momentos y gracias a ellos los momentos difíciles no lo fueron tanto y los buenos fueron inolvidables. *Perrro* también quiero agradecer los buenos momentos a mis amigos de Murcia por ayudarme a desconectar durante los meses de verano.

Y por último, dar las gracias a mis padres y a mi hermano, por estar siempre ahí, por apoyarme en los mejores y peores momentos y ayudarme a no rendirme nunca y luchar por lo que quiero. Ellos han estado siempre conmigo a lo largo de mi vida y todo lo que soy se los debo a ellos.

A todos vosotros y a los que se me olvidó mencionar, muchas gracias.

“Lo poco que sé se lo debo a mi ignorancia”. Platón

Resumen

Existen evidencias sobre la posible utilización de óxidos sólidos de estructura tipo perovskita; fundamentalmente basados en BaCeO_3 , BaZrO_3 ó SrCeO_3 , como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's). En general, su interés radica en la creación de vacantes de oxígeno; principales responsables de la reportada conducción protónica de estos materiales a altas temperaturas, al sustituir parcialmente en posiciones B elementos de valencia 3+. En este proyecto, se aborda la síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales, de estructura tipo perovskita (ABO_3), basados en el ceriato de bario, BaCeO_3 , en los que se sustituye parcialmente el cerio por itrio y/o praseodimio. Concretamente, se sintetizaron materiales de fórmula general: $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0 - 0,2 - 0,45 - 0,7 - 0,9$ y $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$.

Se estudió la evolución de la reacción desde 1000 hasta 1600°C, así como la estructura, simetría cristalina y microestructura de estos materiales mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se confirmó la presencia de una estructura tipo perovskita (ABO_3) y de una fase única a partir de 1200°C en todas las muestras y un progresivo aumento de cristalinidad y mejora de la homogeneidad con la temperatura. El refinamiento de Rietveld de los difractogramas evidenció una disminución de los parámetros de red y de las distancias interatómicas B-O con la sustitución de praseodimio. Todos los perfiles se ajustaron a una estructura ortorrómbica con un grupo espacial $Pbnm$ (62) ($\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2a_c$), excepto la muestra $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ que presentaba a una estructura monoclinica con un grupo espacial $I2/m$ (12) ($\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2a_c$). En dicha muestra, a su vez, se encontraron trazas de Y_2O_3 . Por otro lado, se detectó una disminución del volumen de la celda con el aumento de la cantidad de itrio.

En general, la densidad de las muestras aumenta con el contenido en Pr. Igualmente, el tamaño de grano aumenta a medida que aumenta el contenido en Pr.

Las propiedades eléctricas de materiales calcinados a 1500°C se midieron en condiciones oxidantes mediante espectroscopia de impedancia compleja (EIC). Estas medidas se realizaron en un rango de temperatura desde 10 hasta 700K aproximadamente y realizando un barrido en frecuencia desde 5 hasta 10MHz. Todas las muestras presentaron un comportamiento típico de materiales semiconductores; aumentando hasta en varios órdenes de magnitud la conductividad con la temperatura. Sin embargo, energía de activación disminuye al aumentar el contenido de praseodimio. En general, aumentos del contenido en itrio del 10 al 20% no mejoraron la conductividad eléctrica.

Se encontraron indicios de una posible conductividad protónica a altas temperaturas en algunos casos, probablemente combinada con conductividad electrónica. Por ejemplo, La muestra $\text{BaCe}_{0,7}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ mostró una conductividad de "bulk" de $\sigma=3 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 600°C y de $0,01 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Para este mismo material, se han encontrado estudios con valores próximos al medido.

Abstract

There is evidence of the possible use of solid perovskite structure, mainly based BaCeO_3 or BaZrO_3 or SrCeO_3 , as electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's). Usually, their interest lies in the creation of oxygen vacancies. These oxygen vacancies which come from the substitution in the B sites a trivalent dopant cation are reported as the mains responsible for protonic conduction at high temperatures. This project discussed the synthesis, structural and electrical characterization of materials with perovskite structure based on Y/Pr doped barium cerate BaCeO_3 . In particular, the synthesized materials have as general formulation: $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ with $x = 0 - 0,2 - 0,45 - 0,7 - 0,9$ and $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ with $x = 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$.

Firstly, evolution the perovskite formation, the cristal structure and symmetries and the microstructure of these materials was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) from 1000 to 1600°C.

In general, all the samples wer single phase with a perovskite structure (ABO_3) above 1200°C. Crystallinity and homogeneity increase with the temperature. Increasing praseodymium content lattice parameters and interatomic distances B-O decrease lightly. On the other hand, a reduction in the volume of the cell was unregistered with amount of yttrium. All profiles were matched with an orthorhombic group $Pbnm$ (62) ($\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2a_c$) except the composition which was indexed in a monoclinic group $I2/m$ (12) ($\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2a_c$). In samples with $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ composition some amount of Y_2O_3 were found by scanning microscopy.

Regarding to microstructural characterization, it was found that samples density increase with Pr content. The same behavior was concluded for grain size increases.

Electrical properties were measured by impedance spectroscopy (IS). These experiments were performed at 1500°C, in air and in a frequency range from 5 to 10MHz. All samples showed a semiconductor typical behavior of were conductivity increase with temperature. However, activation energy decreases with praseodymium content. Overall, increases in yttrium content from 10 to 20% did not improve electrical conductivity.

It was found indications of possible protonic conductivity at elevated temperature in some cases, probably combined with electronic conductivity. For example, the sample $\text{BaCe}_{0,7}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ showed a conductivity of $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 600°C and $0,01 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ for $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. For this material, some studies had reported conductivities close to the measured values.

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	PILAS DE COMBUSTIBLE	1
1.1.1.	Origen Histórico	1
1.1.2.	Funcionamiento	2
1.1.3.	Tipos	4
1.1.4.	Combustibles.....	11
1.1.5.	Ventajas e Inconvenientes	12
1.1.6.	Aplicaciones.....	12
1.2.	ANTECEDENTES	13
1.2.1.	Conducción Protónica en Óxidos	13
1.2.2.	Estructura Tipo Perovskita	15
1.2.3.	Estructura de los Ceriados	18
1.2.4.	Métodos de Síntesis	19
1.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
1.3.1.	Técnicas de Caracterización Estructural.....	27
1.3.2.	Técnicas de Caracterización Microestructural	31
1.3.3.	Técnicas de Caracterización de la Fabricación	36
1.3.4.	Caracterización Eléctrica	38
2.	OBJETIVOS	45
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	46
3.1.	MATERIALES	46
3.2.	SECADO	47
3.3.	PESADO Y MEZCLA DE LAS CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS	48
3.4.	DESCARBONATACIÓN.....	49
3.5.	COMPACTACIÓN DEL POLVO	50
3.6.	CALCINACIÓN	50
3.7.	COMPACTACIÓN UNIAXIAL	50
3.8.	SINTERIZACIÓN	51
3.9.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA	51
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54

4.1.	SÍNTESIS.....	54
4.1.1.	Optimización de la temperatura de síntesis	54
4.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.....	57
4.2.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (<i>DRX</i>)	57
4.2.2.	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (<i>SEM</i>).....	68
4.3.	SINTERIZACIÓN	74
4.4.	MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD	76
5.	CONCLUSIONES	84
I.	ANEXO: Notación de Kröger-Vink.....	86
II.	ANEXO: Ensayos DRX.....	87
III.	ANEXO: Medidas de densidad.....	94
	BIBLIOGRAFÍA.....	98

Índice de figuras

Figura 1.1. Christian Friedrich Schönbein (Metzingen, 1799 – Baden-Baden, 1868)	1
Figura 1.2. Sir William Robert Grove (Swansea, 1811 – Londres, 1896), jurista de profesión y físico de vocación	2
Figura 1.3. Grove usó cuatro celdas grandes, con H ₂ y O ₂ para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno (en la celda superior, más pequeña).....	2
Figura 1.4. Imágenes del Gemini 5 y del Apollo 11.....	2
Figura 1.5. Esquema de diferentes caminos para la conversión de energía	3
Figura 1.6. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible [1.6]	4
Figura 1.7. Tipos de pila según temperaturas de trabajo y electrolitos [1.12]	5
Figura 1.8. Esquema de funcionamiento de una PEM / PAFC	6
Figura 1.9. Esquema de funcionamiento de una AFC	6
Figura 1.10. Esquema de funcionamiento de una MCFC.....	8
Figura 1.11. Esquema de funcionamiento de una SOFC (a) trabajando como conductor protónico ó (b) como conductor iónico [1.13].....	9
Figura 1.12. Clasificación de pila de combustible según su aplicación y potencia [1.9].....	10
Figura 1.13. Gráfica de las conductividades protónicas de distintos conductores protónicos óxidos frente a temperatura [1.27]	15
Figura 1.14. (a) Mineral perovskita. (b) Gustav Rose (Berlín, 1798 – Berlín, 1873), geólogo. (c) Lev Alekseevich von Perovski (Veresnya-Ucrania, 1792 – Listapad-Bielorrusia, 1856), mineralogista ruso. (d) Helen Dick Megaw (Dublín, 1907 – 2002).	16
Figura 1.15. Estructura perovskítica cúbica ideal con estequiometría ABO ₃ . Apremiar la compartición octaédrica de las esquinas, extendida a las tres dimensiones.	17
Figura 1.16. Esquema mostrando diferentes rutas de síntesis de materiales, desde la clásica ruta del estado sólido hasta la liofilización.....	19
Figura 1.17. Esquema de las diferentes etapas del método sol-gel [1.39].....	20
Figura 1.18. Esquema de las diferentes etapas del método de coprecipitación	21
Figura 1.19. Esquema de las diferentes etapas del método de “spray combustión”[1.45]	22
Figura 1.20. Esquema de las diferentes etapas del método de liofilización.....	23
Figura 1.21. Organigrama del procesado de materiales cerámicos [1.11]	24
Figura 1.22. Esquema de las diferentes etapas del método cerámico [1.46].....	25
Figura 1.23. Diferentes etapas de la sinterización[1.47]	25
Figura 1.24. Espesor “x” de la capa en función de la temperatura y del tiempo	26
Figura 1.25. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.	27
Figura 1.26. Diagrama de bloque de una fuente de filamento de wolframio	28
Figura 1.27. Deducción de Ley de Bragg por diferencia de camino óptico	29
Figura 1.28. Diferentes respuestas ante la Interacción de un haz de electrones con una muestra [1.53]	31
Figura 1.29. Comparación entre una imagen óptica y otra de SEM	32
Figura 1.30. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	33

Figura 1.31. Esquema de (a) electrón secundario, (b) electrón retrodispersado y (c) energía dispersiva	34
Figura 1.32. Efecto de la incidencia de electrones en la muestra para la formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM) [1.57]	34
Figura 1.33. Esquema del análisis EBSD [1.59]	35
Figura 1.34. Diferencia entre (a) imagen de electrones secundarios e (b) imagen de electrones retrodispersados	35
Figura 1.35. Esquema del proceso de emisión de rayos X.....	36
Figura 1.36. Esquema de la medida del espesor	37
Figura 1.37. Representación geométrica de una pastilla tras el proceso de compactación	37
Figura 1.38. Esquema de la medida de R y C con un puente de Wheatstone equilibrado (fuente de corriente nula).....	39
Figura 1.39. Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de IS.....	39
Figura 1.40. Diagrama de flujo para la medición y caracterización de un sistema de un material que trabaja como electrodo [1.65]	40
Figura 1.41. Representación gráfica y ecuación de un circuito (a) RC serie y (b) RC paralelo.....	41
Figura 1.42. (a) Ejemplo de un caso ideal y los fenómenos producidos a distintas frecuencias. (b) Circuito eléctrico equivalente de un caso experimental (se incluyen las frecuencias de relajación)	42
Figura 1.43. Ejemplo de una gráfica con un ajuste lineal a la Ley de Arrhenius.....	43
Figura 3.1. (a) Micrografía electrónica de barrido obtenida a 2500 aumentos con el detector de electrones secundarios (BSE) del reactivo (a) BaCO_3 , (b) CeO_2 , (c) Y_2O_3 y (d) Pr_6O_{11} . También se incluye un “inset” a 12000 aumentos con el BSE de (a) BaCO_3 , (b) CeO_2 y (c) Y_2O_3	46
Figura 3.2. Hornos empleados para la etapa de secado: (a) P Selecta Digitronic y (b) C.H.E.S.A....	48
Figura 3.3. Imagen de dos desecadores.....	48
Figura 3.4. Balanza de precisión	49
Figura 3.5. Mortero de ágata	49
Figura 3.6. Prensa CIP	50
Figura 3.7. Horno tipo mufla, Carbolite HTF 1800	50
Figura 3.8. (a) Prensa uniaxial (b) Troquel de 18 y 8mm	51
Figura 3.9. Difractograma de Rayos-X Philips X’Pert	52
Figura 3.10. Equipo de microscopía Philips XL 30 y EDAX CDU Leap Detector.....	52
Figura 3.11. Sistema de horno y analizador HP4192A utilizado en las medidas de impedancia desde temperatura ambiente hasta alta temperatura	52
Figura 3.12. Cámara de baja temperatura Criodrive 1.5kW “RICOR Cryogenic & Vacuum Systems” y analizador de impedancia Agilent E4980A conectado al criostato	52
Figura 4.1. Difractogramas de los sistemas con variación de la temperatura de síntesis.....	54
Figura 4.2. Gráfica factor t contra factor octaédrico. Comprobación de los límites de formación de perovskita. Se añaden las posiciones aproximadas de otras perovskitas en la gráfica [4.4].....	56
Figura 4.3. Difractogramas de la Serie 1, $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (arriba), y de la Serie 2, $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (abajo), a una temperatura de síntesis de 1500°C variando el contenido de praseodimio. Se adjunta un zoom del pico principal para su mejor apreciación	57
Figura 4.4. Esquema de la celdilla perovskita diagonal. G.E. 62, Pbnm.....	59
Figura 4.5. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP00Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las	

reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	60
Figura 4.6. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP02Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	60
Figura 4.7. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP045Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	61
Figura 4.8. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP07Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	61
Figura 4.9. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP09Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	62
Figura 4.10. (a) Parámetros de red normalizados [\AA] y (b) volumen real [\AA^3] de la Serie 1	63
Figura 4.11. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP00Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	64
Figura 4.12. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP02Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	64
Figura 4.13. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP04Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	65
Figura 4.14. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP06Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	65
Figura 4.15. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP08Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre Iso datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.	66
Figura 4.16. (a) Parámetros de red normalizados [\AA] y (b) volumen real [\AA^3] de la Serie 2	67
Figura 4.17. Imagen de las pastillas preparadas para su utilización en el microscópio	68
Figura 4.18. Micrografía electrónica de barrio de la Serie 1 obtenidas a 1000 aumentos con los detectores de electrones secundarios (SE) (izquierda) y retrodispersados (BSE) (derecha)	69
Figura 4.19. Micrografía electrónica de barrido de la Serie 2 obtenidas a 1000 aumentos con el detector de electrones secundarios (SE).....	70

Figura 4.20. Micrografía electrónica de barrio de la Serie 1 obtenidas a 15000 aumentos con los detectores de electrones secundarios (SE) (izquierda) y retrodispersados (BSE) (derecha). La muestra BCP00Y01 se obtuvo a 20000 aumentos	71
Figura 4.21. Micrografía electrónica de barrio de la muestra BCP09Y01 obtenida a 5000 aumentos con el detector de electrones retrodispersados (BSE). Se añaden microanálisis EDS de la zona homogénea y de la impureza (más oscura)	72
Figura 4.22. Micrografía electrónica de barrio de la muestra BCP00Y02 obtenida a 20000 aumentos con el detector de electrones retrodispersados (BSE). Se añade un microanálisis EDS de uno de los contrastes	73
Figura 4.23. (a) Serie 1: Porcentaje atómico de cada elemento de la composición. (b) Serie 2: Porcentaje atómico de cada elemento de la composición. Las rectas representan los valores teóricos.....	74
Figura 4.24. Gráfica de la densidad en g/cm^3 y en % relativo frente a la composición (x) de la Serie 1 (izquierda) y de la Serie 2 (derecha) a $T=1500^\circ\text{C}$	75
Figura 4.25. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de la muestra BCP045Y01 a temperatura ambiente.....	77
Figura 4.26. Representación circuital del proceso equivalente RC del borde de grano de la muestra BCP045Y01 a 45°C . El primer par RC corresponde al interior de grano ("bulk"), el segundo al interior de grano ("grain boundary") y el tercero, si se observase, al electrodo.	78
Figura 4.27. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f) parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y de la Serie 1 a temperatura ambiente.....	79
Figura 4.28. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de BCP00Y01 y BCP00Y02 a temperatura ambiente.....	80
Figura 4.29. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de BCP045Y01a la temperatura de -103 , 45 y 265°C	81
Figura 4.30. Valores de conductividad del "bulk" frente a la temperatura (temperatura ambiente-alta) de las muestras con mayor conductividad protónica. De la Serie 1 (izquierda) se exponen las muestras BCP00Y01 (negro) y BCP02Y01 (blanco) y de la serie 2 (derecha) se exponen las muestras BCP00Y02 (negro) y BCP02Y02 (blanco).....	82
Figura 4.31. Valores de conductividad del "bulk" frente a la temperatura (temperatura ambiente-baja). De la Serie 1 (izquierda) se exponen las muestras BCP045Y01, BCP07Y01 y BCP09Y01 y de la serie 2 (derecha) se exponen las muestras BCP04Y02, BCP06Y02 y BCP08Y02.	83
Figura II.1 Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1000°C con $x = 0 - 0,2 - 0,45$	87
Figura II.2. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C con $x = 0 - 0,45 - 0,9$	88

Figura II.3. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1500°C con $x = 0 - 0,45 - 0,9$	88
Figura II.4. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0,45}\text{Pr}_{0,45}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1000°C, 1200°C y 1500°C	89
Figura II.5. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$	89
Figura II.6. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1300°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$	90
Figura II.7. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1400°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$	90
Figura II.8. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1500°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$	91
Figura II.9. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C.....	91
Figura II.10. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C	92
Figura II.11. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0,4}\text{Pr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C	92
Figura II.12. Difractogramas de la muestra $\text{BaPr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C y 1500°C	93
Figura III.1. Representación geométrica de una pastilla tras el proceso de compactación	94
Figura III.2. Medida del espesor	94

Índice de tablas

Tabla 1.1. Comparativa de tecnologías de pilas de combustible.....	5
Tabla 1.2. Propiedades del hidrogeno y de otros combustibles [1.16]	11
Tabla 1.3. Ventajas e inconvenientes del método sol-gel	21
Tabla 1.4. Ventajas e inconvenientes del método de coprecipitación.	22
Tabla 1.5. Ventajas e inconvenientes del método “spray combustión”	23
Tabla 1.6. Ventajas e inconvenientes del método de liofilización.....	23
Tabla 1.7. Ventajas e inconvenientes del método cerámico	26
Tabla 1.8. Valores de capacidad y su posible interpretación [1.68].....	42
Tabla 3.1. Carbonatos y óxidos precursores	46
Tabla 3.2. Composiciones	47
Tabla 3.3. Reactivos (g) de la serie 1: $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	48
Tabla 3.4. Reactivos (g) de la serie 2: $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	49
Tabla 4.1. Radios iónicos de los elementos de los compuestos respecto a sus correspondientes números de coordinación [4.3]	55
Tabla 4.2. Factor de tolerancia de cada composición.....	55
Tabla 4.3. Factor octaédrico tolerancia de cada composición	56
Tabla 4.4. Parámetros de red y estructura cristalina del BaCeO_3 [4.7]. Grupos espaciales, posiciones y coordenadas atómicas de los átomos de las Series 1 y 2 [4.9]	59
Tabla 4.5. Parámetros de red [Å], volumen [Å ³] de la celdilla, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O [Å] y factores de bondad del ajuste de la Serie 1.....	62
Tabla 4.6. Parámetros de red [Å], ángulo entre aristas de la celdilla distintos de 90° [°], volumen [Å ³] de la cedilla, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O [Å] y factores de bondad del ajuste de la Serie 2	67
Tabla 4.7. Análisis semicuantitativo del porcentaje atómico promedio y teórico de la Serie 1 y de la Serie 2	74
Tabla 4.8. Densidades teóricas (g/ cm ³), experimentales (g/ cm ³) (izquierda) y densidades relativas (%) (derecha) halladas por el método geométrico	75
Tabla III.1. Serie 1, T ^a =1500°C (CIP).....	94
Tabla III.2. Serie 1, T ^a =1500°C	95
Tabla III.3. Serie 1, T ^a =1400°C	95
Tabla III.4. Serie 1, T ^a =1300°C	95
Tabla III.5. Serie 2, T ^a =1500°C (+24h)	95
Tabla III.6. Serie 2, T ^a =1500°C	96
Tabla III.7. Serie 2, T ^a =1400°C	96
Tabla III.8. Densidades teóricas cristalográficas.....	96
Tabla III.9. Densidad relativa (%) de los compuestos comparada con la densidad geométrica.....	97

Acrónimos

- **A.C.:** *Altern Current*. Corriente alterna.
- **AFC:** *Alkaline Fuel Cell*. Alcalina.
- **BSE / BSEI:** *Back-Scattered Electron / Back-Scattered Electron Image*. Electrón retrodispersado / Imagen de electron retrodispersado.
- **CIP:** *Cold Isostatic Pressing*. Prensado isostático en frío.
- **CHHP:** *Combined Heat, Hydrogen and Power*. Cogeneración de hidrógeno.
- **CHP:** *Combined Heat and Power or Cogeneration*. Cogeneración.
- **CPAT:** Conductor protónico de alta temperatura.
- **CRT:** *Cathode Ray Tube*. Tubo de rayos catódicos.
- **DMFC:** *Direct Methanol Fuel Cell*. Conversión directa de metanol.
- **DRX:** Difracción de rayos-X.
- **EBSD:** *Electron Back-Scattering Diffraction*. Difracción de electrones retrodispersados
- **EDS:** *Energy Dispersive Spectrometer*. Espectrómetro de dispersión de energía.
- **FRA:** *Frequency Response Analyser*. Generador / analizador de funciones.
- **G.E.:** Grupo espacial.
- **GT:** *Gas Turbine*. Turbina de Gas.
- **IS:** *Impedance Spectroscopy*. Espectroscopía de impedancia.
- **LSGM:** *Lanthanum Strontium Gallate Magnesite*. Galato de lantano dopado con estroncio y magnesio.
- **MCFC:** *Molten Carbonate Fuel Cell*. Carbonato fundido.
- **PAFC:** *Phosphoric Acid Fuel Cell*. Ácido fosfórico.
- **PEM:** *Proton Exchange Membrane*. Membrana de intercambio protónico.
- **SDC:** *Samarium-Doped Ceria*. Cerio dopado con samario.
- **SE / SEI:** *Secondary electron / Secondary electron Image*. Electrón secundario / Imagen de electrón secundario.
- **SEM:** *Scanning Electron Microscope*, Microscopio electrónico de barrido.
- **SOFC:** *Solid Oxide Fuel Cell*. Óxido sólido.
- **YSZ:** *Yttria-Stabilized Zirconia*. Zirconio estabilizado con itrio.

Símbolos

En este pequeño apartado se definen todos los símbolos y sus correspondientes unidades, entre corchetes, que se utilizan en este trabajo. Al trabajar con tamaños muy reducidos y atómicos las unidades no corresponderán con las del Sistema Internacional.

Alfabeto Latino

- **a, b, c** : parámetros de red [\AA].
- **B_{iso}** : factor de temperatura isotrópico [\AA^2].
- **C** : capacidad [F].
- **D** : coeficiente de difusión [m^2/s].
- **d_{hkl}** : distancia interplanar(a,b,c,h,k,l).
- **e** : espesor [mm].
- **E_a** : energía de activación [eV].
- **h, k, l** : índices de Miller.
- **I** : intensidad de corriente [A].
- **I2/m** : Grupo espacial nº 10, estructura monoclinica ($a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$).
- **m** : masa [g].
- **M*** : módulo eléctrico [m/F].
- **N** : número de datos observados
- **N_A** : número de Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23}$.
- **P** : el número de parámetros a refinar.
- **Pbnm** : Grupo espacial nº 62, estructura ortorrómbica ($a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).
- **Pm** : peso molecular [g/mol].
- **R** : resistencia [Ω] ó constante de los gases [J/K·mol].
- **R $\bar{3}$ c** : Grupo espacial nº 161, estructura romboédrica ($a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).
- **r_A** : radio iónico en posición A (ABO₃) [\AA].
- **R_B** : residuo del factor de Bragg, Evalúa la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial, parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde
- **r_B** : radio iónico en posición B (ABO₃) [\AA].
- **r_{B-eq}** : radio iónico equivalente del conjunto de átomos en su debida estequiometría en posición B (ABO₃) [\AA].
- **r_B / r_O** : factor octaédrico.
- **RC** : circuito eléctrico formado por una resistencia y un condensador en serie o paralelo.
- **R_{exp}** : valor esperado, refleja la calidad de los datos obtenidos.
- **R_F** : residuo del factor cristalográfico estructural, estudia la calidad de la estructura cristalina.
- **r_O** : radio iónico en posición O. Radio iónico del oxígeno (ABO₃) [\AA].

- R_p : perfeccionamiento del residuo de mínimos cuadrados, cuantifica la diferencia entre los puntos experimentales y calculados sobre una base de datos punto a punto.
- R_{wp} : residuo de patrón pesado, muestra el progreso del refinamiento.
- S : superficie [cm^2].
- S_v : residuo (función a minimizar).
- T : temperatura [K] ó $^{\circ}\text{C}$.
- t : factor de tolerancia de Goldschmidt.
- V : volumen (de los parámetros de red) [\AA^3] ó tensión (también llamado diferencia de potencial) [V].
- W_i : peso respectivo dado a cada intensidad.
- x : variación molar de los elementos químicos implicados.
- x, y, z : posiciones interatómicas [\AA].
- $y_{i(\text{obs})}$: intensidad experimental en el paso i-ésimo.
- $y_{i(\text{calc})}$: intensidad calculada en el paso i-ésimo.
- $y_{k(\text{obs})}$: intensidad observada de la k-ésima reflexión.
- $y_{k(\text{calc})}$: intensidad calculada de la k-ésima reflexión.
- Y^* ó A^* : admitancia [S].
- Z : nº de átomos ó número atómico.
- Z^* ó $\tilde{Z}(\omega)$: impedancia compleja [Ω].

Alfabeto Griego

- α, β, γ : ángulos de una celda unitaria [$^{\circ}$].
- δ : indica la existencia de deficiencia de oxígeno en la estequiometría de ambas series.
- ϵ^* : permitividad [F/m].
- θ : ángulo que forma la impedancia en el plano complejo [$^{\circ}$].
- ρ : densidad [g/l].
- σ : conductividad [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$].
- χ^2 : ajuste de bondad, analiza la relación entre el residuo pesado y el esperado.
- ω : frecuencia en radianes [rad/s].

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE

En la actualidad, no son pocos los debates abiertos sobre el modelo energético en que basamos nuestro desarrollo. Contaminación, cambio climático y dependencia energética son algunos de los términos que oímos habitualmente en los medios de comunicación.

Parece evidente que un cambio de mentalidad se está produciendo investigando y desarrollando métodos alternativos para frenar esta tendencia que puede llevar a una situación de gran peligro para el ser humano. Este hecho se está observando a través de nuevas formas de obtener energía como son, por ejemplo, la energía eólica y solar; nuevos sistemas de explotación de la energía eléctrica, en este caso, las “smart grids” y maneras de conversión de la energía como son las pilas de combustible.

Las pilas de combustible son una prometedora senda hacia un consumo de energía eficiente y renovable. Su fiabilidad, limpieza y eficiencia las hacen una más que claras candidatas a ser investigadas y desarrolladas en estos momentos donde parece que nos acercamos a una escisión en el modelo de explotación energético actual.

Este proyecto en particular, se centrará en la caracterización de un material para estudiar su posible aplicación en el campo de las pilas de combustible.

En la primera parte de la introducción se presentará la evolución, diversidad y antecedentes de esta prometedora tecnología hasta el día de hoy.

1.1.1. Origen Histórico

Los principios básicos de la pila de combustible fueron descubiertos en 1938 por el químico y profesor germano-suizo Christian Friedrich Schönbein (figura 1.1). Fue el predecesor de la pila de combustible, y como muchos otros experimentos de la época, se demostró el principio, pero no los fines prácticos a aquel hecho.



Figura 1.1. Christian Friedrich Schönbein (Metzingen, 1799 – Baden-Baden, 1868)

Mientras que Schönbein estaba más dedicado a la parte fundamental del experimento, el inglés William Grove (figura 1.2) estaba más centrado en la parte de ingeniería. Tanto es así que en 1839 había hecho público un experimento que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su original experimento se muestra en la figura 1.3, el cual consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito. Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el

electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica que se podía usar a su vez para generar hidrógeno y oxígeno.



Figura 1.2. Sir William Robert Grove (Swansea, 1811 – Londres, 1896), jurista de profesión y físico de vocación

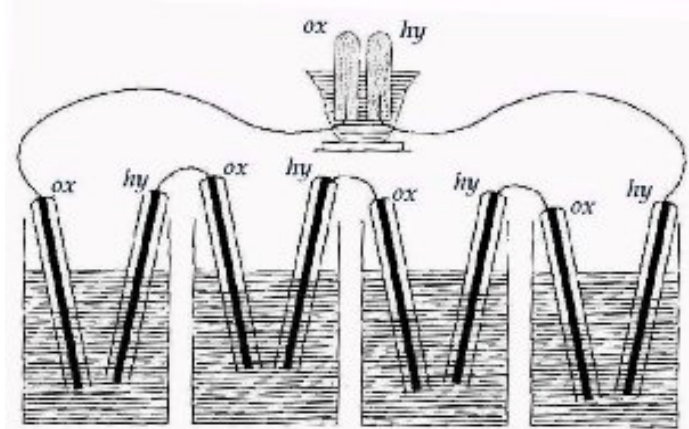


Figura 1.3. Grove usó cuatro celdas grandes, con H_2 y O_2 para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno (en la celda superior, más pequeña)

A lo largo de estos años, llegando en 1845 a la demostración definitiva, desarrolló los primeros prototipos de laboratorio de lo que él llamaba “batería de gas” y hoy conocemos como “pila de combustible” [1.1].

Pero debido a la facilidad de obtención de petróleo y a su abundancia, esta forma de generar energía fue relegada al olvido en detrimento de los motores de combustión. Las pilas de combustible no volverían a escena hasta los años 60 a través de las misiones espaciales. Más concretamente, el *Gemini 5* en 1965 fue el primer transbordador espacial en emplear pilas de combustible de membranas poliméricas reemplazando baterías; y posteriormente el transbordador *Apollo* suministró la energía eléctrica a través de pilas de combustible alcalinas [1.2] (figura 1.4).

Son en la actualidad objeto de un gran proceso de investigación e inversión de recursos y así encontrar alternativas a los modelos energéticos y de consumo actuales. Se estudian por ello, principalmente, para su utilización en generación distribuida de electricidad y como sistema de abastecimiento de los vehículos.

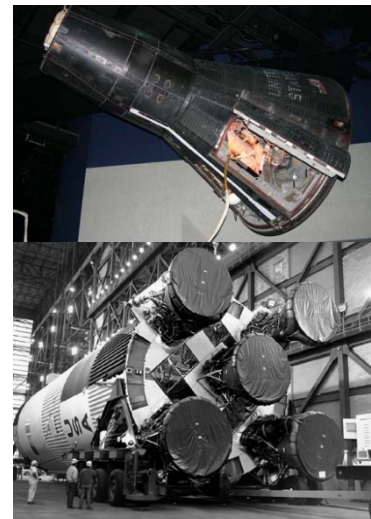


Figura 1.4. Imágenes del Gemini 5 y del Apollo 11

1.1.2. Funcionamiento

Las pilas de combustible son sistemas que generan electricidad a partir de la reacción química de un combustible y un oxidante, siendo hidrógeno y oxígeno la reacción más común. Por otra parte, si el hidrógeno empleado como combustible es puro la pila solo emitirá calor y agua al

ambiente lo que elimina la problemática sobre contaminación y efecto invernadero si empleamos este sistema para generar energía [1.3].

Un error frecuente es confundir pilas de combustible con baterías. Si bien es cierto que ambas no poseen partes móviles internas, emplean combustible químico como fuente de energía y la transforman directamente en corriente directa de bajo voltaje, también lo es que una batería es simplemente un acumulador de energía, por lo que su capacidad para producir energía será limitada mientras que en las pilas de combustible esta capacidad solo vendrá definida por el reactivo que se suministre externamente. En este sentido, las pilas de combustible se comportan de manera idéntica a los motores de combustión [1.4].

Sin embargo, la gran diferencia con los motores de combustión se muestra en la figura 1.5 y es que las pilas de combustible convierten directamente la energía química en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica lo que produce altas eficiencias energéticas, llegando incluso a valores del 70%, sin necesidad de un proceso de combustión intermedio que transforme la energía en calor, lo que actúa en detrimento del rendimiento, cuyos valores están en torno al 40%.

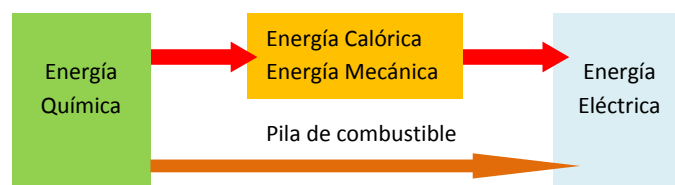
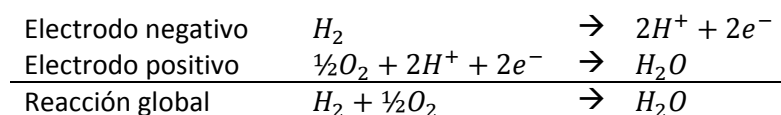


Figura 1.5. Esquema de diferentes caminos para la conversión de energía

El principio de funcionamiento en el que se basan las pilas de combustible es el inverso al de la reacción electrolítica [1.5]; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor.

El dispositivo es conceptualmente muy simple y se describe como una celda de combustible individual formada por dos electrodos separados por un electrolito que permite el paso de iones pero no de electrones. En el electrodo negativo tiene lugar la oxidación del combustible (normalmente H_2 aunque puede ser también metanol u otros) y en el positivo la reducción del oxígeno del aire. Los iones (H^+ en este caso) migran a través del electrolito mientras que los electrones (e^-) circulan a través del circuito externo (figura 1.6) [1.1].

Las reacciones que tienen lugar son las que se indican a continuación:



Hay que tener en cuenta que cada una de estas celdas genera una corriente continua con un pequeño voltaje cercano a un voltio; por lo que para las aplicaciones que requieren mayor voltaje y alta potencia se apilan en serie el número necesario de estas celdas que forman la pila de combustible propiamente dicha.

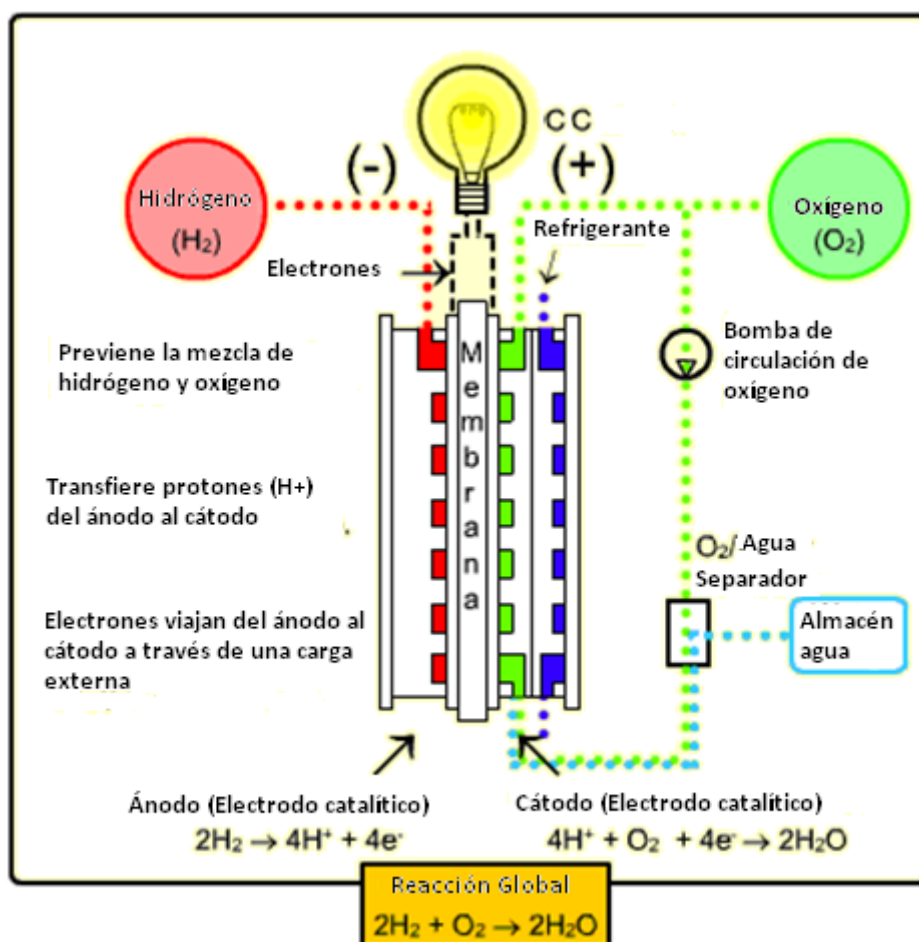


Figura 1.6. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible [1.6]

1.1.3. Tipos

La clasificación de las pilas de combustible se puede definir por el tipo de reacción química que tiene lugar en la pila, la clase de catalizador necesario para el proceso, el combustible que emplee y su grado de pureza, el rango de temperaturas a la que es necesario que trabaje y otros factores.

Obviamente, es de esperar que esta diversidad de características afecte al campo de aplicación aportando un abanico bastante amplio de posibilidades en la que cada tipo de pila de combustible sea más idónea que las demás.

A continuación se definirán en profundidad los 5 tipos de pilas más importantes basadas en el electrolito que emplean, que son: membrana polimérica (PEM), alcalina (AFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) y óxido sólido (SOFC). Pero primero se esquematizarán en las figura 1.7 y en la tabla 1.1 para clasificarlas respecto a las características nombradas al comienzo de este apartado [1.4, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10 y 1.11].

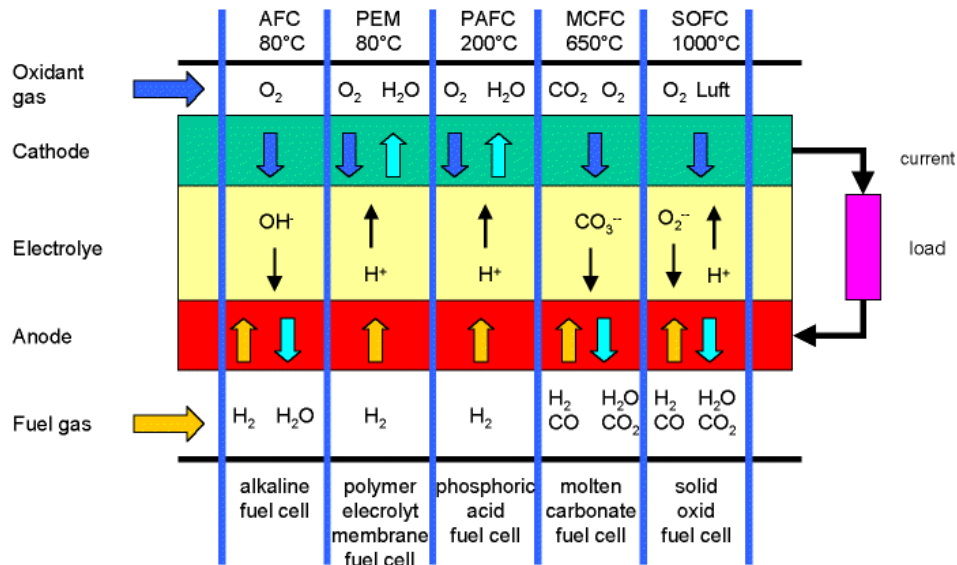


Figura 1.7. Tipos de pila según temperaturas de trabajo y electrolitos [1.12]

COMPARATIVA DE TECNOLOGÍAS DE PILAS DE COMBUSTIBLE							
Tipo	Electrolito	Temperatura	Potencia	Eficiencia	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
PEM	Ácido sulfónico	50-100°C	<1kW-100kW	60% transporte 35% estacionario	- Energía de reserva - Energía portátil - Generación distribuida - Transporte - Vehículos especiales	- Bajo peso. - Electrolito sólido reduce corrosión y problemas de gestión - Baja temperatura - Arranque rápido	- Catalizador caro - Sensible a impurezas de combustible - Desaprovechamiento de calor por baja temperatura
AFC	Solución acuosa de hidróxido de potasio empapado en una matriz	90-100°C	10-100kW	60%	- Militar - Espacial	- Reacción en el cátodo más rápido en electrolitos alcalinos, mejor rendimiento - Componentes baratos	- Sensible al CO_2 - Electrolito de gestión
PAFC	Ácido fosfórico empapado en una matriz	150-200°C	400kW (Módulo-100kW)	40%	- Generación distribuida	- Altas temperaturas permiten CHP - Mejor tolerancia a impurezas del combustible	- Catalizador de Pt - Arranque lento - Baja corriente y potencia
MCFC	Solución de carbonatos de litio, sodio y/o potasio, empapados en una matriz	600-700°C	300kW-3MW (Módulo-300kW)	45-50%	- Electricidad - Generación distribuida	- Alta eficiencia - Flexibilidad de combustibles - Variedad de catalizadores - Adecuado para CHP	- Alta temperatura de corrosión y avería - Arranque lento - Baja densidad energética
SOFC	Circonio estabilizado con itrio	700-1000°C	1kW-2MW	60%	- Energía auxiliar - Electricidad - Generación distribuida	- Alta eficiencia - Flexibilidad de combustibles - Variedad de catalizadores - Electrolito sólido - Adecuado para CHP y CHHP - Híbrido / ciclo de GT	- Alta temperatura de corrosión y avería - Arranque lento y limitado

Membrana polimérica o membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane o PEM)

Tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras pilas.

Usan como electrolito un polímero sólido (normalmente un polímero de ácido sulfónico) y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. El empleo necesario de este catalizador encarece mucho el sistema.

Operan a temperaturas relativamente bajas (50 – 100°C). Debido a esto pueden arrancar más rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento, lo que produce un menor desgaste entre los componentes del sistema, aumentando la duración de los mismos. No permite el aprovechamiento del calor debido a sus bajas temperaturas de trabajo.

No requieren el uso de fluidos corrosivos como otras pilas de combustible, pero son muy sensibles a la contaminación por CO y a las impurezas del combustible empleado por lo que es necesario que tengan gran pureza. Se alimentan generalmente de hidrógeno y oxígeno, aunque sirven combustibles sin trazas de CO, como es CH_3OH y el ión móvil es $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$.

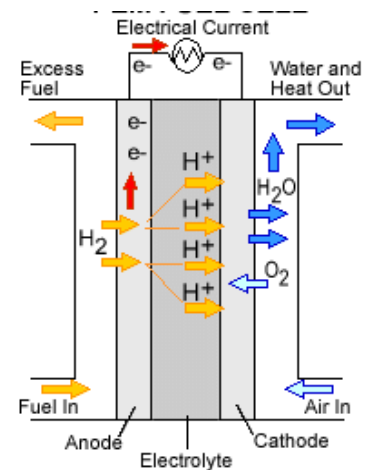


Figura 1.8. Esquema de funcionamiento de una PEM / PAFC

Proporcionan una densidad energética elevada, siendo del 60% en transporte y 35% en estacionario. Por otra parte, pueden aportar un rango de potencias que abarca desde pilas inferiores a 1kW hasta los 100kW de potencia.

Se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias, debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación y la relación favorable entre peso y energía producida. También son idóneas para aplicaciones de uso doméstico debido a que trabajan a bajas temperaturas.

Alcalina (Alkaline Fuel Cell o AFC)

Fueron una de las primeras pilas en ser desarrolladas y el primer tipo usado de forma extensiva en el programa espacial de la NASA.

Utilizan una solución de hidróxido de potasio (KOH) en agua bañado en una matriz como electrolito. Pueden usar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores (Ni, Ag, óxidos metálicos, metales nobles...) en el ánodo y el cátodo lo que abarata en gran medida la pila alcalina.

Las AFC trabajan en un estrecho rango de temperaturas comprendidas entre los 90 y los 100°C.

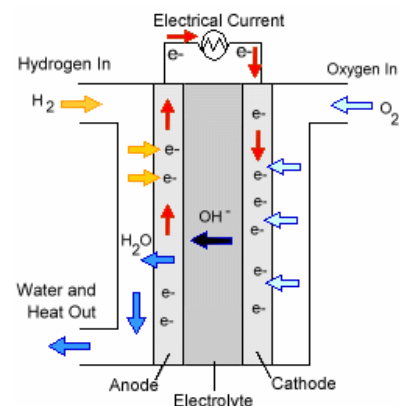


Figura 1.9. Esquema de funcionamiento de una AFC

Son muy sensibles a la contaminación, especialmente a la debida por CO_2 , por lo que necesitan hidrógeno y oxígeno puros para funcionar correctamente y este proceso de purificación encarece la pila. Esta desventaja es la que produce que su vida se vea sensiblemente acortada. El ión móvil es OH^- .

Son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas, alcanzando hasta 60%. Respecto a su capacidad, aportan entre 10 – 100kW de potencia.

Tienen una gran importancia en el campo aeroespacial y también son de vital importancia en el sector militar.

Ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell o PAFC)

Son consideradas como la primera generación de pilas de combustible modernas, además de ser el tipo de pila con la mayor madurez en su tecnología y las más usadas en la actualidad. El esquema de funcionamiento es idéntico al de las *PEM* (figura 1.8).

Utilizan un electrolito líquido de ácido fosfórico (H_3PO_4) con una concentración del 100% retenido en una matriz de carburo de silicio y electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino. Este catalizador, al emplear platino encarece el precio de la *PAFC*.

Las pilas de ácido fosfórico trabajan a $150 - 200^\circ\text{C}$ ya que la estabilidad del H_3PO_4 le permite trabajar a estas temperaturas.

Son menos sensibles a la contaminación por CO que las pilas *PEM* ya que trabajan a temperaturas medias, lo que permite que el combustible empleado (H_2) no sea necesariamente de tanta pureza como en las anteriores pilas. Aunque hay que señalar que a bajas temperaturas el problema de contaminación se acentúa debido al CO, H_2S y H_2O , así como una pobre conducción iónica en el electrolito. Su ión móvil es H^+ .

El rendimiento que pueden aportar es limitado debido a su lentitud en el arranque, dando valores en torno al 40%. Aunque debido a las temperaturas de trabajo, si se aprovecha el calor que desprenden en cogeneración podemos alcanzar rendimientos del sistema de hasta el 85%. Producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen (menor densidad energética), llegando hasta 400kW en módulos de 100kW, lo que implica un mayor tamaño y peso para la misma potencia.

Se emplean normalmente en pequeños sistemas de generación estacionaria, pero también se han usado en vehículos pesados, como los autobuses urbanos.

Carbonato fundido (Molten Carbonate Fuel Cell o MCFC)

Emplean como electrolito un compuesto de carbonatos alcalinos (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ó Li_2CO_3) o una combinación de carbonato alcalino embebido en una matriz cerámica de óxido de aluminato de litio (LiAlO_2), y como electrodos níquel dopado en el ánodo y óxido de níquel litiado en el cátodo, elementos relativamente baratos.

Una *MCFC* opera a $600 - 700^\circ\text{C}$ donde los carbonatos alcalinos forman una sal fundida de alta conductividad donde los iones de carbonato (CO_3^{2-}) proporcionan la conducción iónica a través de la matriz del electrolito. En contra, estas altas temperaturas producen que la vida útil de la pila sea mucho menor ya que este hecho junto con la naturaleza corrosiva del electrolito son los responsables de que sus componentes se deterioren por corrosión o avería.

Emplean una mayor variedad de combustibles, basados en carbón, ya que no necesitan un “reformador” o purificador externo para convertir en hidrógeno otros combustibles, lo que también reduce costes. Esto es posible ya que no son propensas a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono. En este caso, el ión móvil de las *MCFCs* es CO_3^{2-} .

Estas pilas ofrecen una mayor eficiencia en la transformación de la energía química a la eléctrica lo que permite reducir su ya de por sí elevada temperatura de trabajo y aún a pesar de su lento arranque se acerca a rendimientos del 60% en funcionamiento estacionario. Las altas temperaturas a las que trabajan las *MCFCs* las hacen candidatas para aplicaciones de ciclos combinados, donde el calor de los escapes se emplea para generar electricidad extra. Cuando el calor residual es empleado en cogeneración, la eficiencia térmica total se aproxima al 85%. Se caracterizan por tener una baja densidad energética, a pesar de ello pueden alcanzar grandes potencias empleándolas en serie, ya que tienen un rango de 300kW a 3MW (con módulos de hasta 300kW).

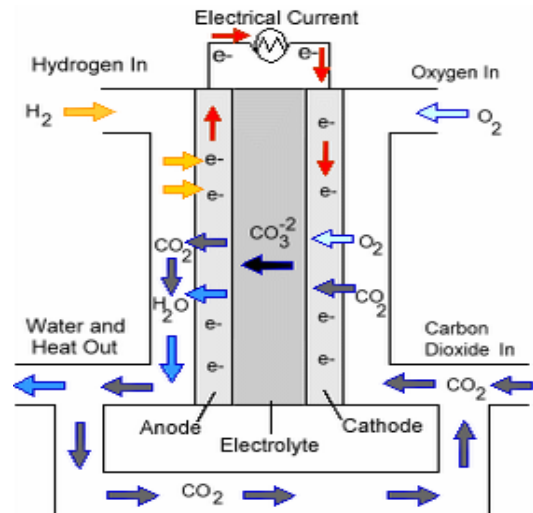


Figura 1.10. Esquema de funcionamiento de una MCFC

Óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell o SOFC)

Esta clase de pila de combustible será la que se estudie en este proyecto, por lo que se profundizará un poco más en sus características.

Usan como electrolito un componente de estado sólido, a base de óxidos de cerámica y no porosos, normalmente zirconio (ZrO_2) estabilizado con itrio (Y_2O_3). Típicamente, el ánodo de una *SOFC* es cobalto o níquel zirconia (Co-ZrO_2 ó Ni-ZrO_2) y el cátodo es lantano de manganita dopado con estroncio (LaMnO_3 dopado con Sr), aunque existen una multitud de componentes en estudio. La ventaja de utilizar sistemas con electrolitos de óxidos sólidos y poliméricas es que evitan la necesidad de contener líquidos corrosivos, por ello son las más usadas.

Las características que se esperan de un electrolito, además de poseer una alta conductividad iónica o protónica (con alta eficiencia), es que presenten una baja o nula conductividad electrónica, impermeabilidad gaseosa, alta densidad (>95%) para prevenir el transporte de combustible al cátodo, químicamente estable en un amplio rango de condiciones como son atmósferas reductoras y oxidantes y temperaturas, una buena integridad mecánica y expansión térmica similar a la de los electrodos.

Con respecto a los electrodos, las características deseables no es solo que tengan una gran actividad en la reacción en cuestión, sino también compatibilidad química y oxidación (cátodo), resistencia a la contaminación por impurezas en el combustible o en el gas oxidante, y estabilidad estructural bajo grandes periodos de trabajo. De este modo, los electrodos tienen que ser porosos electrónicamente e iónicamente conductores y activos electroquímicamente. Sin embargo, no es

fácil encontrar materiales con todos estos requisitos, especialmente a baja temperatura [1.12]. Dependiendo de las características que sean más determinantes durante la operatividad de la pila se buscarán aquellos conductores que se adapten mejor a ellas, así se elegirá entre electrolitos conductores de iones o protones (figura 1.11).

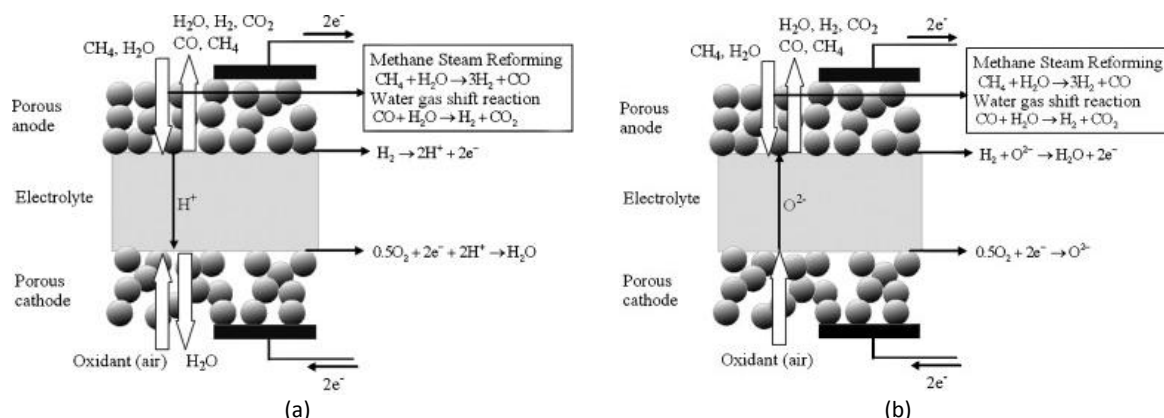


Figura 1.11. Esquema de funcionamiento de una SOFC (a) trabajando como conductor protónico ó (b) como conductor iónico [1.13]

Las SOFCs no necesitan emplear metales nobles como catalizadores, ya que operan a altas temperaturas, siendo estas alrededor de 700 – 1000°C, lo que reduce el coste a pesar de necesitar interconexiones de los apilados de materiales también cerámicos. Como se puede deducir, el trabajar con tan altas temperaturas su arranque es lento y además condiciona drásticamente la vida útil de la pila y sus componentes (como también se mencionó en las MCFC) lo que requiere altas protecciones térmicas, por lo que el gran reto actual es bajar lo máximo posible la temperatura de trabajo (intentar que sea inferior a los 800°C) buscando nuevos materiales de alta conductividad iónica o protónica que actúen como electrolitos, o con el desarrollo de tecnologías que permitan disminuir el espesor del electrolito actual.

Debido a las altas temperaturas a las que trabaja, tienen una alta flexibilidad de combustibles (incluso gasolina y diesel) ya que permiten realizar el proceso de combustibles en el propio ánodo e incrementan la tolerancia a las impurezas del combustible empleado, aunque, por otro lado esto acarrea problemas de corrosión. Se pueden convertir internamente otros combustibles en H_2 . Son las más resistentes al sulfuro y no se contaminan con monóxido de carbono. El ión móvil es el O^{2-} ó H^+ [1.11].

La pila SOFC necesita de una etapa previa a la entrada para calentar el combustible a una temperatura adecuada. Lo óptimo es la utilización de recuperadores de calor aprovechando el gas de escape de la pila para que el sistema sea térmicamente auto-mantenido. Para ello, se necesitan bombas y reguladores que controlen el gas que pasa por los intercambiadores de calor y por la pila. También se requieren calentadores que aumenten la temperatura de la pila lo suficiente para iniciar su funcionamiento.

Las reacciones químicas que tienen lugar en la pila SOFC proporcionan calor suficiente para mantener su temperatura. La energía auxiliar para los dispositivos de control, bombas y reguladores se suministra desde la energía generada en corriente alterna de la pila SOFC, o en

caso contrario, desde la red eléctrica. Si no hay carga suficiente para permitir que la pila se caliente de forma automática, entonces tienen que activarse calentadores auxiliares [1.15].

Alcanzan altas eficiencias, en torno al 60%, y como el resto de pilas que trabajan a altas temperaturas se puede emplear el calor generado para generar más electricidad en turbinas, con lo que se logra que aumente la eficiencia hasta valores cercanos al 85%. En las de óxido sólido nos movemos en unos rangos de potencia en torno a 1kW – 2MW.

Son pilas altamente prometedoras, pues pueden ser usadas tanto en aplicaciones de alimentación auxiliar y de alta potencia como en plantas de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial.

Por último, en la figura 1.12 se expone una clasificación de las principales pilas de combustible respecto a su potencia y aplicación.

Al ser una tecnología en desarrollo existen otras variantes. Algunas de ellas se resumen brevemente a continuación:

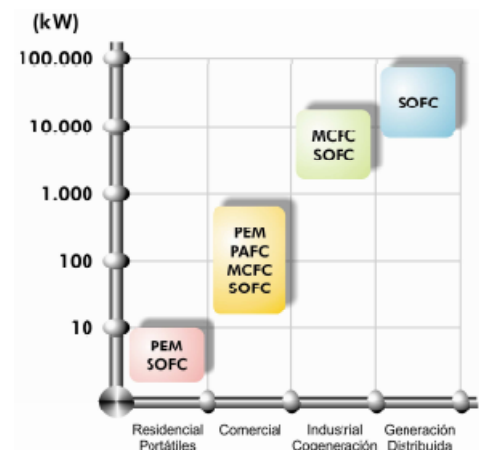


Figura 1.12. Clasificación de pila de combustible según su aplicación y potencia [1.9]

Otras:

Conversión directa de metanol (DMFC)

Se asemeja a las PEM en que también emplea una membrana polimérica como electrolito.

Funcionan con metanol puro mezclado con vapor de agua. No necesitan de un “reformador” o purificador de combustible. No tienen muchos de los problemas de almacenamiento que tienen otras pilas ya que el metanol tiene mayor densidad energética que el hidrógeno (aunque menos que la gasolina). Además, el metanol, al ser líquido, es fácil de transportar y suministrar al público usando la infraestructura ya existente. Estos dos factores las convierten en soluciones muy atractivas ante problemas de almacenamiento y transporte, especialmente en aplicaciones portátiles.

La tecnología de esta pila es relativamente nueva si se compara con la del hidrógeno. Su principal inconveniente para su empleo a escala industrial es el bajo rendimiento en comparación con la utilización de combustible de hidrógeno en las PEM.

Reversibles o regenerativas

Producen electricidad a partir del hidrógeno y el oxígeno y generan calor y agua, al igual que otras.

Pueden usar también electricidad procedente de otras fuentes para producir oxígeno e hidrógeno a partir del agua (electrólisis).

Es un tipo de pila relativamente nuevo que está siendo desarrollado por la NASA y otros grupos de investigación [1.4].

1.1.4. Combustibles

Desde un punto de vista energético, el combustible más interesante de emplear es el hidrógeno, elemento químico más ligero, debido a que ofrece la mayor energía en proporción a su peso molecular que cualquier otro combustible (Poder calorífico inferior = 120kJ/g). Además no contribuye al cambio climático siempre y cuando se obtenga de forma limpia.

Pero no debe obviarse su baja densidad energética (densidad gas = 0,09kg/m³), el hecho de su fácil ignición y detonación (energía de activación = 0,02mJ) y que su llama no es visible, lo que lo hace peligroso si no se manipula y almacena correctamente.

En la tabla 1.2 se muestran estos datos y una comparativa con otros compuestos para su empleo como combustible.

<i>Tabla 1.2. Propiedades del hidrogeno y de otros combustibles [1.16]</i>				
	<u>Hidrógeno</u>	<u>Gasolina</u>	<u>Propano</u>	<u>Metano</u>
Poder calorífico inferior (kJ/g)	120	43	46	50
Densidad gas (kg/m ³)	0,090	-	2,010	0,717
Densidad energética gas (MJ/Nm ³)	10,8	-	92,5	5,8
Densidad líquido (kg/l)	0,071	0,733	-	-
Densidad energética liq. (MJ/l)	10,8	31,5	-	-
Límites de inflamabilidad (%)	4,0 – 75	1,0 – 7,6	2,1 – 9,5	5,3 – 15,0
Límites de detonación (%)	18,3 - 59	1,1 – 3,3	3,1 – 7	6,3 – 13,5
Mínima energía de activación (mJ)	0,02	0,24	0,26	0,29
Temp. de comb. Espontánea (K)	858	501 – 744	760	813
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	≈ 80	65	55
Visibilidad de la llama	No	Sí	Sí	Sí
Toxicidad (combustible y emisiones)	No / no	Sí / Sí	Sí / Sí	Sí / Sí

Aunque el hidrógeno sea el combustible ideal, su obtención es difícil y su almacenamiento complicado, debido a que se encuentra a temperatura ambiente en estado gaseoso y se licúa a una temperatura de -253°C, lo que implicaría elevadas presiones para conservarlo en estado líquido.

Por este motivo, las pilas de combustible se han desarrollado de tal manera que tienen una gran versatilidad y pueden aceptar casi cualquier tipo de combustible, incluyendo gas natural, combustibles gaseosos procedentes de biomasa o carbón y combustibles líquidos (como gasolina y diesel) lo que favorece el desarrollo de esta tecnología y su aplicación en el presente. Aún así, no se puede emplear el combustible directamente, sino que hay que utilizar previamente un “reformador” que facilita la reacción que convierte el combustible en hidrógeno para su uso a continuación en la pila. Como contrapunto de los “reformadores”, señalar que estos generan calor y otros gases además del hidrógeno. Además, no consiguen una utilización pura del hidrógeno, lo que provoca que baje la eficiencia de la pila de combustible [1.17].

1.1.5. Ventajas e Inconvenientes

A continuación se muestra un pequeño resumen con las principales características de las pilas de combustible [1.9 y 1.18]:

Ventajas:

- Altas eficiencias energéticas: no existen limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot; ofrecen una eficiencia de conversión mayor que las que pueden conseguir otros generadores térmicos (en cualquier caso superior a un 40%).
- Baja o nula emisión de contaminantes: será nula cuando se trabaje con H_2 y este se obtenga de forma limpia (respetuoso con el medio ambiente).
- Nula contaminación acústica: al no existir partes móviles, su nivel de ruido es muy bajo e inferior al de equipos auxiliares. Estas dos últimas características se deben a que es un proceso electroquímico y no por combustión.
- Configuración nodular: Se pueden ensamblar células para suministrar el voltaje deseado.
- Facilidad de instalación: Por su modularidad y mínimo nivel de ruido permite su emplazamiento en cualquier lugar.

Inconvenientes:

- Alto coste: demanda actual no competitiva frente a otros dispositivos convencionales de producción de energía eléctrica. Empleo de metales catalíticos costosos y escasos (Pd, Pt y Ag en cantidades importantes).
- Tecnología emergente: existen retos tecnológicos e ingenieriles pendientes de resolver por falta de experiencia, como por ejemplo la dificultad de almacenamiento de hidrógeno.
- Sensibilidad frente a contaminantes: disminución de vida útil en caso de impurezas en los gases de los que se alimenta.

1.1.6. Aplicaciones

Las pilas de combustible son muy atractivas para el suministro de potencia a equipos que operan en lugares remotos o aislados, en zonas rurales o montañosas, en los que la utilización de fuentes de corriente alterna o el acceso al tendido eléctrico es prácticamente inviable.

Por lo que respecta a las aplicaciones móviles el desarrollo de pilas de combustible para la propulsión de vehículos ligeros y pesados ha ido en continuo aumento, a partir de la necesidad urgente de que sean más eficientes, limpios y capaces de operar con combustibles tradicionales (gasolina, diesel) y alternativos (hidrógeno, bioetanol, gas natural y otros hidrocarburos). Presenta grandes ventajas en tamaños reducidos frente a las baterías convencionales: incrementa el tiempo de operación, reduce su peso y no necesita recarga.

Otras aplicaciones abarcan desde misiones espaciales y usos militares, hasta la generación de energía a gran escala [1.19 y 1.20].

1.2. ANTECEDENTES

1.2.1. Conducción Protónica en Óxidos

En la figura 1.11 se mostró como un mismo tipo de pila, en este caso las *SOFC*, puede tener dos mecanismos diferentes de funcionamiento, incluso aún siendo de idénticos materiales dependiendo de las condiciones de operación. Tradicionalmente se ha venido trabajando más en el estudio de la conducción iónica de oxígeno presente en cerámicas tales como el zirconio estabilizado con itrio (*YSZ*), el cerio dopado con samario (*SDC*) y el lantano, estroncio, galato de magnesita (*LSGM*), pero en esta investigación se profundizará en la conducción protónica.

Las pilas de combustible de óxido sólido de conducción iónica normalmente operan a temperaturas superiores a 600°C, que obligan a emplear caros materiales y enfrentarse a nuevos desafíos en ingeniería. Sin embargo, si se logran sustituir los electrolitos empleados hasta ahora por otros con conducción protónica, puede alcanzarse rendimientos iguales o superiores a temperaturas mucho más bajas, en torno a 350 – 600°C. Estos rangos de temperatura dan la oportunidad de incorporar materiales mucho más económicos y tradicionales en la ingeniería, tales como acero inoxidable, cobre y níquel.

Al cambiar el portador de carga a un protón con mayor movilidad, se logran alcanzar rendimientos similares a temperaturas más bajas. Recientemente, se ha demostrado que estas cerámicas son también permeables al vapor bajo ciertas condiciones, un beneficio adicional que puede ser explotado en los nuevos sistemas de pilas de combustible o en aplicaciones autónomas [1.21]. Si bien esto es cierto, también lo es que los conductores protónicos sufren problemas de estabilidad, lo que es un gran hándicap para estos conductores, hecho que explica el mayor desarrollo de los conductores iónicos [1.11].

Aunque no basta simplemente con trabajar con el material adecuado para optimizar al máximo la conducción iónica o protónica, ya que entran en juego multitud de factores como la orientación de los cristales, granos y bordes de grano; estructura cristalina, espesor, conductividad, sinterabilidad, estabilidad, etc [1.22 y 1.10].

Cabe señalar a este respecto que la difusión de los átomos a través de los sólidos se puede acelerar enormemente por la presencia de imperfecciones. Todo cristal posee defectos por naturaleza. Estas imperfecciones facilitan la migración de iones, hecho que se busca con especial importancia en las pilas de combustible. Esto es posible ya que se produce a través de iones intersticiales o vacantes en la red. Los iones positivos que rodean una vacante de ión positivo pueden saltar hasta esta última. Consecuentemente la vacante se mueve a través del cristal en virtud de los saltos de los iones positivos y entonces se establece un proceso de difusión [1.23].

Para explicar el proceso de la conducción protónica en mayor profundidad se empleará la notación de Kröger-Vink (explicada en el *Anexo I*). La conducción protónica comienza cuando un catión es sustituido por otro de valencia más baja, se crean vacantes aniónicas para mantener la electroneutralidad en el cristal. A alta temperatura y elevada presión parcial de oxígeno estas vacantes pueden ser ocupadas por iones óxidos produciéndose huecos electrónicos:



En este caso, el material muestra conductividad mixta. Sin embargo, en atmósfera de hidrógeno, los huecos electrónicos pueden combinarse con el hidrógeno para producir protones:



Por otra parte, la conducción protónica se ve favorecida por condiciones de alta humedad [1.24], ya que siguen los aspectos fundamentales del mecanismo de Grotthuss [1.25 y 1.26]. En síntesis el modelo se describe:

1. El hidrógeno entra en la red cristalina tras una reacción a alta temperatura con vapor de agua a través del intercambio con las vacantes de oxígeno ($V_O^{\bullet\bullet}$) según la reacción:



2. El hidrógeno reside en la red cristalina como ión OH^{\bullet} (OH_O^{\bullet}), o mejor dicho como protón intersticial H_i^{\bullet} , así (1.3) queda:



Se considera que los defectos OH_O^{\bullet} están aislados, no interaccionan. De este modo vemos como por cada vacante de oxígeno se incorporan dos protones. Protones que forman un enlace covalente con un oxígeno de la red.

3. La migración protónica tiene lugar entonces por saltos desde un ión O^{2-} a otro adyacente [1.11]:



La energía de activación vía protón suele ser mucho más baja que la vía hidróxido, por ejemplo en el $BaCeO_{3-\delta}$ el valor de la energía de activación vía protones es del orden de 0,52eV y la del OH^{\bullet} vía vacantes 0,78eV.

Los conductores protónicos más ampliamente estudiados para las *SOFC* se basan en el $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ y el $SrCeO_3$ (en la figura 1.13 se muestran las conductividades de estos y otros compuestos), así como sus derivados. Por ejemplo, los derivados de $BaCeO_3$ y $BaZrO_3$, sustituidos en Ce y el Zr por Y^{3+} , Yb^{3+} y otros cationes trivalentes de tierras raras. Estas fases son conductores protónicos a temperaturas inferiores a 600°C y permitirían trabajar en pilas *SOFC* donde la generación de estas fases presenta problemas relacionados con la estabilidad, especialmente con su aparente baja resistencia a la carbonatación.

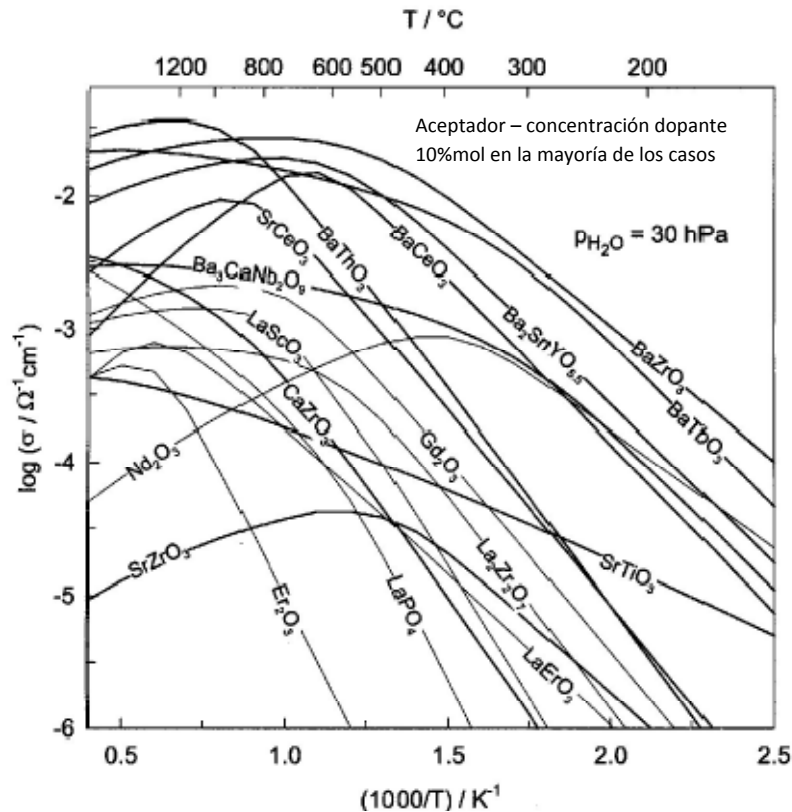


Figura 1.13. Gráfica de las conductividades protónicas de distintos conductores protónicos óxidos frente a temperatura [1.27]

El BaCeO_3 dopado posee una alta conductividad protónica a altas temperaturas, figura 1.13. Así el $\text{BaCe}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{3-6}$ tiene un valor de conductividad de $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a 900°C y una E_a de 0,54 eV. La estructura no posee protones y la fórmula molecular no incluye hidrógenos, pero aun así existe conducción protónica debido a que el compuesto incorpora agua en la estructura de la propia atmósfera durante la preparación y siguiente enfriamiento, adquiriendo una concentración de protones móviles. El SrCeO_3 dopado es otro conductor protónico que muestra este comportamiento en atmósfera de hidrógeno. Los valores típicos de conductividad para la composición $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-6}$ son de $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a 600°C y energía de activación de 0,59 eV. En estas fases se ha encontrado que la conductividad protónica aumenta a medida que lo hacen las concentraciones de vacantes aniónicas [1.10].

1.2.2. Estructura Tipo Perovskita

Los conductores protónicos y sus variantes dopadas nombradas en el apartado anterior tienen una estructura común ABO_3 , llamada estructura tipo perovskita.

El mineral con este nombre fue descubierto en los Montes Urales de Rusia por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839 y fue nombrado posteriormente por el mineralogista ruso Lev Perovski. La perovskita estaba formada por un mineral óxido de titanato de calcio (CaTiO_3), que presentaba una estructura ortorrómbica. Se extendió el nombre de perovskita a toda clase de compuestos con la misma estructura cristalina que el titanato de calcio, ABX_3 (A: catión grande

con diferente valencia, B: metal de transición, X: óxidos y haluros). La estructura cristalina de perovskita fue publicada en 1945 con datos de difracción de rayos-X sobre el titanato de bario por la irlandesa cristalográfica Helen Dick Megaw [1.28].

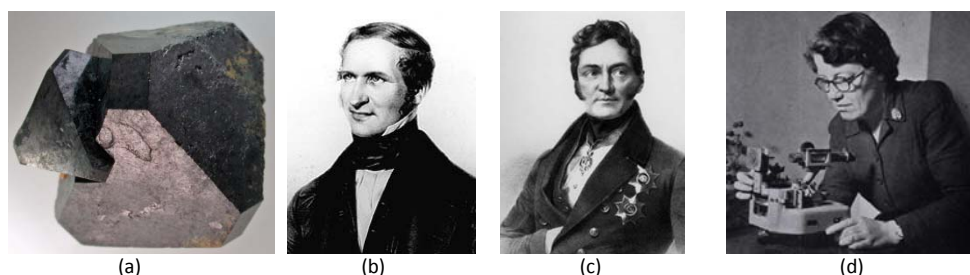


Figura 1.14. (a) Mineral perovskita. (b) Gustav Rose (Berlín, 1798 – Berlín, 1873), geólogo. (c) Lev Alekseevich von Perovski (Veresnya-Ucrania, 1792 – Listapad-Bielorrusia, 1856), mineralogista ruso. (d) Helen Dick Megaw (Dublín, 1907 – 2002).

Un gran número de óxidos de tipo perovskita han sido estudiados por sus interesantes propiedades en multitud de campos, como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en superconductividad, el YNiO_3 en aislantes de metales de transición, el YSZ (nombrado anteriormente) en conducción iónica, el $\text{BaCa}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ en dieléctricas y el BaTiO_3 en ferroelasticidad. Adicionalmente, han recibido una gran atención como conductores protónicos de alta temperatura con posibles aplicaciones en pilas de combustible y sensores de hidrógeno [1.29 – 1.33].

Esta composición es una de las estructuras más frecuentemente encontradas en un estado inorgánico químico sólido y se adapta a la mayoría de los iones metálicos de la tabla periódica con un número importante de diferentes aniones. Una perovskita ideal tiene una estequiometría de ABX_3 y posee una estructura cristalina cúbica [1.34].

Particularizado para las pilas *SOFC*, se han considerado estas composiciones como ideales para electrolitos, especialmente a temperaturas intermedias. Se identifican mediante la fórmula general ABO_3 , y se pueden describir como un empaquetamiento cúbico compacto de AO_3 con B ocupando $\frac{1}{4}$ de los huecos octaédricos (precisamente el más alejado de A). Otra descripción válida, es la de una red tridimensional de octaedros BO_6 que comparten vértices con el catión A situado en el centro del espacio cubo-octaédrico (número de coordinación 12) dejado por dicha red [1.10], en la figura 1.15 se muestra esta descripción.

La sustitución de los cationes A y B por cationes con menor estado formal de oxidación es la manera más sencilla de introducir vacantes aniónicas, que pueden llegar a producir una importante movilidad en los iones óxido [1.10]. Esto es posible dada la gran estabilidad que posee lo que permite un elevado número de combinaciones de elementos químicos debido a varias razones [1.11]:

- La estructura perovskita puede acomodar cationes grandes (en el sitio A) y pequeños (en el sitio B).
- Las distorsiones de la estructura cúbica ideal permiten una gran flexibilidad para incorporar cationes de diferentes tamaños.

- La estructura es muy tolerante a la formación de vacantes y a inter-crecimientos a escala atómica.

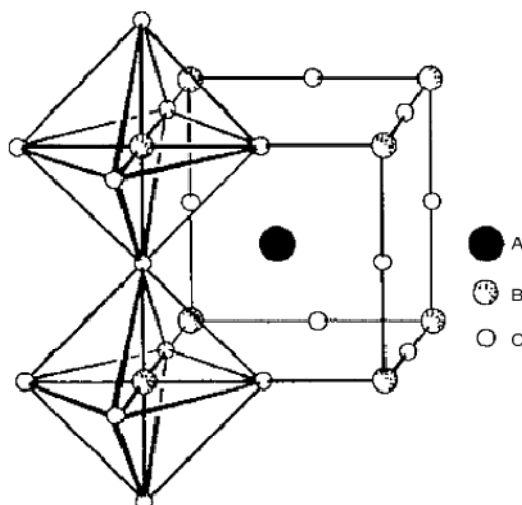


Figura 1.15. Estructura perovskítica cúbica ideal con estequiometría ABO_3 . Apreciarse la compartición octaédrica de las esquinas, extendida a las tres dimensiones.

Como consecuencia de esta gran tolerancia por parte de la estructura cúbica ideal para formar perovskitas ante una gran variedad de elementos químicos se producen desviaciones de la estructura cúbica ideal propiamente dicha. Para ello se definen diversos coeficientes para describir la distorsión producida y poder estudiar de forma más realista la verdadera estructura formada.

Factor de tolerancia

Numerosos estudios se han realizado para intentar acotar los parámetros que establecen la formación o no de la estructura tipo perovskita, desde Mooser y Pareson aplicando gráficos bidimensionales empleando la diferencia de electronegatividad entre catión y anión y el principio del promedio del número cuántico hasta modelos de investigadores chinos que emplean hasta siete variables, pasando por Muller y Roy que proponían un mapa estructural para determinar la estabilidad del compuesto de acuerdo a los radios iónicos r_A - r_B .

En esta línea de investigación, es ampliamente aceptado como criterio para la formación de la estructura tipo perovskita el factor de tolerancia t de Goldschmidt. El factor t relaciona los radios iónicos del compuesto con estequiometría ABO_3 y se define como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (1.6)$$

Siendo r_A , r_B y r_O los radios iónicos de los elementos A, B y O de la estructura ABO_3 respectivamente.

Analizando los valores que se pueden obtener con este factor:

- Para $t=1$ se corresponde a una perovskita ideal, la cual posee mayor estabilidad química.
- $t<1$ indica inclinación o rotación del octaedro BO_6 .
- Si $t>1$ presenta una preferencia para estructuras de tipo perovskitas hexagonales, donde el octaedro comparte al menos una de las caras.

El rango de t entre 0.75 y 1 son los valores típicos que tienen las perovskitas, siendo entre 0.8 y 0.9 su valor óptimo para que sean cúbicas, aunque aún así esta condición no garantiza la obtención de perovskita [1.29].

Factor octaédrico

Otro factor igualmente importante para estudiar la estabilidad es el factor octaédrico:

$$\text{factor octaédrico} = \frac{r_B}{r_O} \quad (1.7)$$

Esto es así ya que el octaedro BO_6 es la unidad básica de la perovskita y este parámetro estudia su estabilidad para la formación de su unidad básica, ya que si el radio iónico de B disminuye demasiado la celdilla unidad se vuelve inestable, y por tanto la de la perovskita. Son valores óptimos aquellos comprendidos entre 0.414 y 0.732. Al igual que lo que sucedía con el factor de corrección t , este factor no garantiza la obtención de perovskita [1.29 y 1.34].

1.2.3. Estructura de los Ceriatos

En el pasado, el ceriato de bario (BaCeO_3) y sus compuestos relacionados fueron intensamente investigados por su potencial en aplicaciones en *SOFC*, membranas de separación y sensores de hidrógeno.

Hay multitud de estudios sobre el BaCeO_3 , sus propiedades y diferentes formas para su obtención, aportando en todos los casos valores muy similares acerca de sus características fundamentales. Se empleará esta composición como punto de partida para el análisis y la obtención de resultados. Posee una estructura ortorrómbica y un grupo espacial $62, Pbnm$ [1.35].

Esta particular perovskita (ABO_3) posee un gran rendimiento de conducción protónica en hidrógeno y/o gases húmedos como se ha demostrado en diversos estudios. Por otra parte, la sustitución parcial del catión en posición B (Ce^{4+}) por un catión aliovalente (como el Y^{3+}) crea vacantes de oxígeno en la subred atómica de oxígeno. Cabe destacar que esto es posible gracias a que poseen radios iónicos similares lo que produce pocas alteraciones en la estructura tipo perovskita. Debido a la diferencia de electronegatividad entre cationes y aniones, la subred O^{2-} exhibe un fuerte comportamiento básico. Como consecuencia, los aniones O^{2-} asociados con las vacantes reaccionan con vapor de agua para crear defectos protónicos (1.4), que es responsable de la conducción protónica.

La fórmula general de este tipo de material cerámico se escribe como $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, donde M es un cierto elemento de tierra rara, x es el límite superior de la gama sólida de la formación de la solución y δ indica la presencia de vacantes de oxígeno ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) por celda unidad perovskita. Por lo

general, hay un límite de solubilidad en la sustitución de algunos dopantes en los sitios del cerio, que viene a ser menor de $x = 0.2$ [1.10].

Entre todos estos prometedores materiales, $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ha sido identificado por la mayoría de los investigadores como uno de los que mayor conductividad protónica posee a 600°C ($10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bajo hidrógeno húmedo) [1.36 y 1.37].

1.2.4. Métodos de Síntesis

Un factor muy importante y que no debe descuidarse es cómo se obtiene el electrolito a estudiar, que en este caso significa cómo fabricar un material cerámico. La reacción en estado sólido o método cerámico es el más utilizado debido a su sencillez, que consiste en una reacción química que se caracteriza por no emplear disolventes, por lo que se logra un ahorro de costes (desechado/reciclado) y evitamos posibles contaminaciones al emplear más elementos en la reacción. Debido a las altas temperaturas de síntesis en el método cerámico y la dificultad para obtener determinados compuestos que son inestables a alta temperatura se han ido desarrollando otros métodos de síntesis basados en precursores [1.38], figura 1.16.

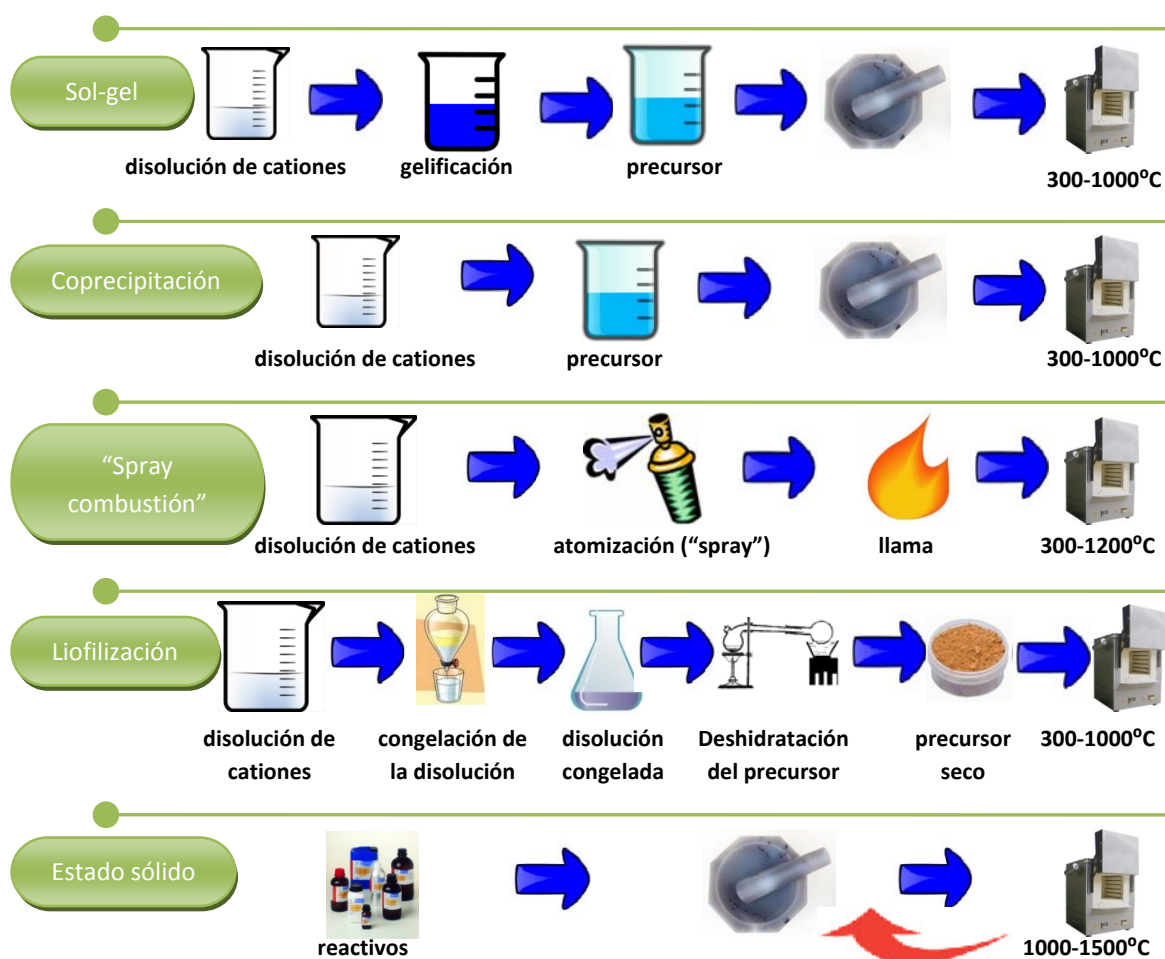


Figura 1.16. Esquema mostrando diferentes rutas de síntesis de materiales, desde la clásica ruta del estado sólido hasta la liofilización

Como se muestra en la figura, se dispone de una gran variedad de métodos para la obtención de estos sólidos. El método que se escoja dependerá en gran medida de las condiciones específicas de dicho método, así como otros factores que controlarán la morfología de los polvos obtenidos y características del producto final, tales como:

- La temperatura: es uno de los factores determinantes ya que la difusión y transporte de las diferentes especies se favorece a mayor temperatura.
- El tiempo: hay especies que difunden mucho más lentamente que otras.
- La naturaleza de los reactivos.

Hay que tener presente que en estos procesos es posible tener que calcinar las muestras a temperaturas mayores de las de obtención de la fase buscada debido a que sea necesario purificar el material de materias orgánicas [1.10].

Método de sol-gel

El método de sol-gel parece erguirse como una fiable alternativa ante los inconvenientes que plantea el tradicional método cerámico. Posee un alto potencial en síntesis inorgánica y es de gran utilidad en aquellos campos en los que es necesario una gran homogeneidad, pureza o la posibilidad de pérdida de algún componente volátil por la necesidad de acceder a altas temperaturas para alcanzar un grado de conversión adecuado [1.39].

El proceso sol-gel es un método químico que permite la obtención de recubrimientos vítreos y cerámicos de alta densidad a temperaturas relativamente bajas y por medio de un proceso relativamente sencillo. A su vez el proceso posibilita la obtención de una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos que presentan propiedades singulares.

El proceso sol-gel parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100nm en un líquido que está en esta condición gracias al movimiento Browniano. Habitualmente el “sol” es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. Posteriormente, se produce una transición a una fase sólida denominada “gel”. El “gel” es un sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida [1.40 y 1.41]. Logra disminuir las distancias medias de difusión iónica, por lo que permite alcanzar más fácilmente estados de equilibrio y materiales difícilmente accesibles por otras vías.

El proceso sol-gel presenta muchas variaciones pero básicamente supone las siguientes etapas esquematizadas en la figura 1.17:



Figura 1.17. Esquema de las diferentes etapas del método sol-gel [1.39]

Se comentan para terminar algunas de las principales ventajas e inconvenientes del método sol-gel en la tabla 1.3:

MÉTODO SOL-GEL	
Ventajas	Desventajas
Alta homogeneidad y pureza de los materiales	Precio de los precursores (especialmente los alcóxidos)
Bajas temperaturas de procesamiento	Velocidad de procesamiento
La obtención de estructuras inorgánicas diferentes que pueden ser generadas en el "sol"	Posibles limitaciones de escala
Control sobre muchos parámetros de la síntesis	

Método de coprecipitación

El proceso general considera reacciones en soluciones acuosas con una sal disuelta. Una vez que la solución se satura con el producto se forma un precipitado a través de procesos de nucleación tanto homogénea como heterogénea. Después de que los núcleos son formados, su crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a las superficies de los núcleos. Los procesos de nucleación y de crecimiento son los fenómenos más importantes durante la formación de la fase sólida en el seno de la solución. Posteriormente, se procede al secado y a la aplicación de los tratamientos térmicos necesarios (figura 1.18) [1.42]. El método de coprecipitación es un proceso de síntesis que permite obtener grandes cantidades de polvos cerámicos con propiedades reproducibles para su uso como producto industrial, tal como es reportado por Rodríguez-Páez *et al* [1.43].



Figura 1.18. Esquema de las diferentes etapas del método de coprecipitación

Dado que el método de síntesis por coprecipitación permite tener una alta homogeneidad en el sistema, permite tener control tanto sobre la estequiometría como sobre la morfología y el tamaño de partícula del material sintetizado. Por ello, no requiere altas temperaturas y no implica el uso de un equipo especial de laboratorio.

Como contraprestación apuntar que considera reacciones en soluciones acuosas con sales disueltas, lo que requiere que todos los elementos precipiten a la vez, situación que a veces no es posible. Hay que prestar especial atención a los precursores a utilizar, ya que estos pueden ocasionar formaciones de las fases no deseadas en condiciones considerables aún a altas temperaturas de calcinación (tabla 1.4).

Tabla 1.4. Ventajas e inconvenientes del método de coprecipitación.

MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	
Ventajas	Desventajas
Equipos sencillos	Limitación de compuestos
Alta homogeneidad del sistema	Precursores caros
No requiere altas temperaturas	Posibles fases no deseadas
Eficaz para uso industrial	

Método de “spray combustión”

Para la fabricación de óxidos a mayor escala debemos buscar un método en continuo que rentabilice al máximo tiempos y costes de proceso, a la vez que minimiza el contacto con las sustancias nocivas.

A grandes trazos, el proceso consiste básicamente en proyectar una disolución a través de una llama, lo que provoca la evaporación del disolvente y la precipitación del óxido de interés. Para el caso de obtención de nanopartículas, la principal dificultad reside en el hecho de atomizar suficientemente la disolución de partida, ya que el tamaño final de partícula se relaciona directamente con el de la gota que se evapora. La solución más frecuente consiste en provocar un spray de la disolución mediante ultrasonidos, controlando el diámetro de gota con la frecuencia de sonicación. Este spray es llevado, mediante un gas portador, hacia una boquilla donde se mezcla con un gas oxidante y otro combustible y que alimentan la llama que producirá la evaporación del disolvente. La dificultad de este método radica en evitar la coalescencia y agregación de las nanogotas, así como en producir y conducir hacia la llama un elevado número de éstas para que la cantidad de óxido producida sea relevante [1.44].

A continuación, en la figura 1.19 se muestra las principales etapas del método de “spray combustión”.



Figura 1.19. Esquema de las diferentes etapas del método de “spray combustión”[1.45]

Algunas de las características de este método respecto a su fabricación y resultados son la inexistencia de formación de agregados, el control sobre el tamaño, un precio asequible y mediante un método sencillo y escalable y las desfavorables condiciones de trabajo. Las principales ventajas e inconvenientes se muestran en la tabla 1.5 [1.45].

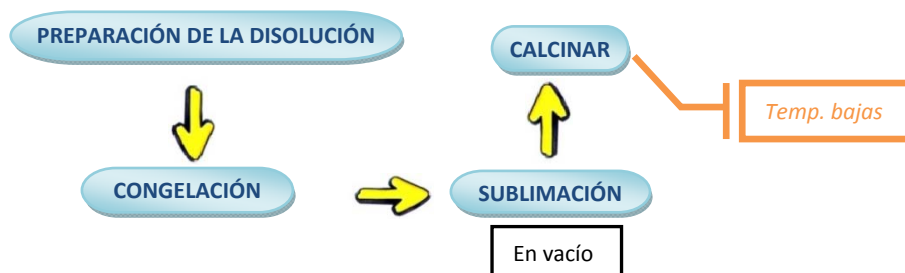
Tabla 1.5. Ventajas e inconvenientes del método “spray combustión”.

MÉTODO “SPRAY COMBUSTIÓN”	
Ventajas	Desventajas
Formación de partículas de tamaño nanométrico	Diferente solubilidad de los reactivos precursores
Alta pureza	Fenómenos de segregación de los materiales multicomponentes
Partículas muy homogéneas con composición estequiométrica	Dificultad de síntesis con variación de distintos parámetros
Sencillo control de la morfología en función de la naturaleza del precursor y condiciones experimentales	Formación de posibles aglomerados en la fase gaseosa
Facilidad para la síntesis de materiales multicomponentes de alta homogeneidad composicional	Diferente solubilidad de los reactivos precursores
Bajo precio	Condiciones de trabajo

Método de liofilización

La liofilización es un método de secado que se ha usado ampliamente desde hace años, tanto en la industria farmacéutica como en la alimenticia. Muchos productos no pueden ser deshidratados mediante la evaporación del disolvente usando calor, ya que se podrían degradar o cambiar sus propiedades. La liofilización es un método para eliminar el disolvente sin necesidad de tener que aumentar la temperatura para producir y acelerar la evaporación del mismo.

El método consiste en la sublimación en vacío del disolvente de una disolución previamente congelada, que contiene los cationes metálicos en la estequiometría requerida. El proceso conduce a la obtención de un sólido, normalmente amorfo. Después de calcinar este material amorfo a una temperatura relativamente baja se obtiene la fase final con un tamaño de cristal de dimensiones nanométricas, figura 1.20. Esta técnica permite mantener la homogeneidad y estequiometría de la disolución de cationes cuando se obtiene el producto liofilizado [1.10].

**Figura 1.20.** Esquema de las diferentes etapas del método de liofilización.

Por último, al igual que en el resto de métodos, se muestran las ventajas y desventajas de la liofilización.

Tabla 1.6. Ventajas e inconvenientes del método de liofilización.

MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN	
Ventajas	Desventajas
Calcínación a bajas temperaturas	Alto coste de instalaciones y equipos
Emplea nitratos u óxidos solubles en medio ácido/básico	Largo tiempo de procesado
No presenta rastros de carbono	Elevado coste energético
Homogeneidad	

Método cerámico

Este procedimiento tan empleado tiene como punto de partida el secado y mezcla de polvos precursores que contengan los elementos químicos necesarios en relaciones estequiométricas. Por lo general, se componen de óxidos, carbonatos, hidróxilos, etc. Posteriormente se muele, calcina, compacta y se termina con un tratamiento térmico a elevadas temperaturas (calcinación) y durante un tiempo relativamente alto para favorecer la difusión de los reactivos y la completa reacción entre ellos. El amplio abanico de opciones que se tiene da lugar a un gran espectro de muestras, dependiendo de las características que busquemos, de alta calidad. En la figura 1.21, se muestra el organigrama general que se sigue en la fabricación de materiales cerámicos.

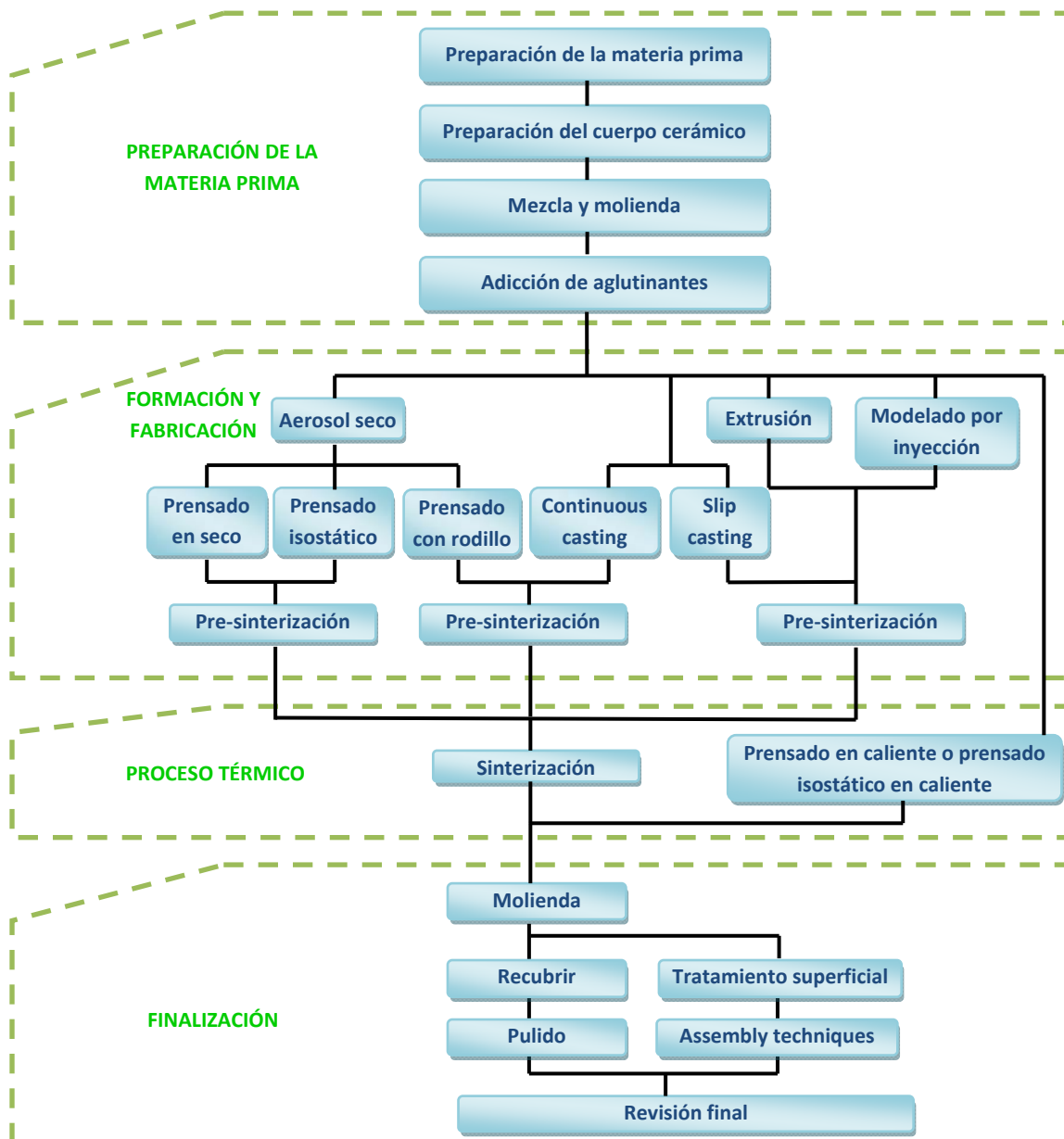


Figura 1.21. Organigrama del procesamiento de materiales cerámicos [1.11]

Sin embargo, en la figura 1.22, se muestra un pequeño resumen del método cerámico que se empleará en este proyecto, el cual se explicará en más profundidad en posteriores apartados al ser el método empleado para la obtención de los compuestos a estudiar en este proyecto.

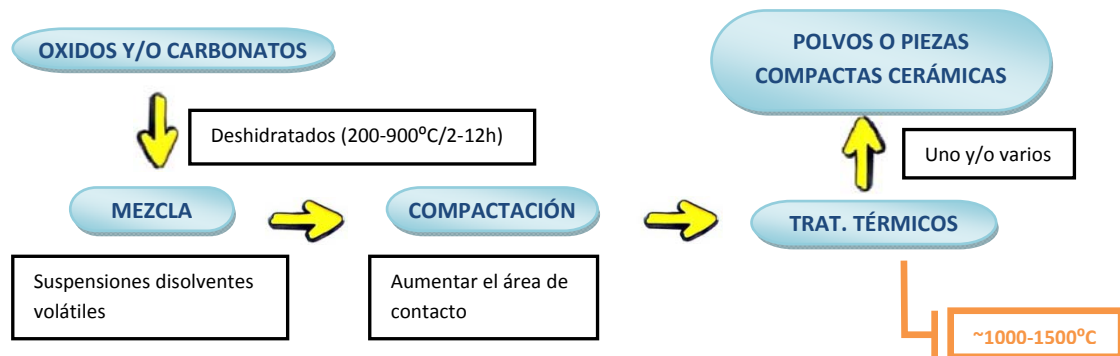


Figura 1.22. Esquema de las diferentes etapas del método cerámico [1.46].

Una etapa crítica en el método cerámico es la sinterización. La ISO define la sinterización como “un tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de partículas”.

En este proceso se pasa de una unión mecánica existente debida al proceso de compactación a un estado sinterizado en el que predomina la unión entre partículas [1.47]. Este proceso es posible debido a que las distintas partículas buscan un estado de mínima energía solo alcanzable cuando se dan elevadas temperaturas, las cuales producen transferencias de materia. También se logra a través de este mecanismo una reducción de los poros existentes, lo que acarrea a su vez una reducción de las dimensiones de la pieza [1.48]. Este proceso se esquematiza en la figura 1.23.

A pesar de ser el proceso más empleado, el método cerámico tiene en su contra las siguientes desventajas:

- Las temperaturas necesarias para la formación del compuesto son en algunos casos realmente elevadas (hasta 1500°C) y durante tiempos muy prolongados (12-24h) lo que produce un consumo energético muy acusado. Muy pocos elementos y/o compuestos son capaces de soportar tales temperaturas sin verse afectados, por lo que pueden producirse impurezas a lo largo del proceso por difusión y la volatilización de algunos reactivos, así como tamaños de grano relativamente grandes (1-10µm) y formas irregulares. Además, al ser un proceso de tiempo prolongado es contraproducente en una producción industrial.

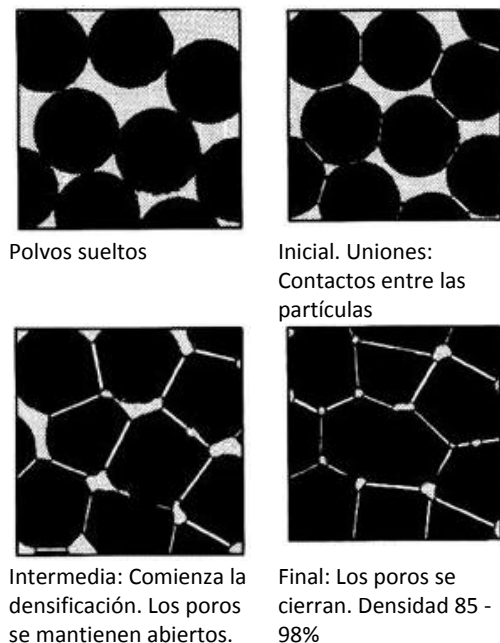


Figura 1.23. Diferentes etapas de la sinterización[1.47]

- También hay que tener en cuenta aspectos estructurales en el proceso ya que para un buen contacto es necesario que las partículas de los reactivos tengan tamaños próximos y poseer estructuras cristalinas similares. Las similitudes estructurales incrementan la velocidad de nucleación de la fase final, ya que se requiere menos energía para la reorganización estructural.
- Un factor determinante es la velocidad de reacción. El método cerámico depende para su correcta difusión de que exista un buen contacto entre los reactivos, por lo que para maximizar el área superficial de contacto hay que tener en cuenta que éste depende del tamaño de partícula, un tamaño de grano excesivamente grande dificulta la reacción, lo que puede producir fases inhomogéneas; también se incrementa el área si se compactan a altas presiones (disminuyendo la porosidad).
- Por otro lado, del mismo modo es necesario un buen grado de homogeneización de la mezcla. Al ir reaccionado, la distancia entre los distintos reactivos se incrementa debido a la creación del nuevo compuesto, lo que dificulta el proceso. Para maximizar la velocidad de difusión de iones a través de su fase y del producto final es imprescindible aumentar la temperatura, ya que con ello se aumenta el coeficiente de difusión D , figura 1.24 [1.46].

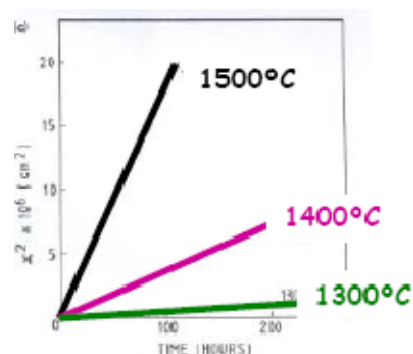


Figura 1.24. Espesor “x” de la capa en función de la temperatura y del tiempo

Por último, se apuntan en la tabla 1.7 las ventajas e inconvenientes del método cerámico.

Tabla 1.7. Ventajas e inconvenientes del método cerámico	
MÉTODO CERÁMICO	
Ventajas	Desventajas
Sencilla	Impurificación durante la mezcla
Reactivos baratos	No estequiometría por volatilización de algún reactivo
Etapas sencillas	Materiales heterogéneos
Equipos baratos (hornos)	Materiales con tamaño de partícula grande

1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se pretende hacer una pequeña explicación de todas aquellas técnicas experimentales que se utilizarán en la realización de este trabajo. Estas técnicas son imprescindibles para poder caracterizar los sistemas y así conocer su comportamiento y extraer las conclusiones pertinentes.

1.3.1. Técnicas de Caracterización Estructural

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de naturaleza ondulatoria con una determinada longitud de onda sobre la superficie de un material produciéndose una interferencia constructiva. El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión (*scattering*) de una radiación cuando incide sobre la materia consistente en que parte de dicha radiación se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

Es muy importante que la longitud de onda de la fuente y el material a estudiar sea del mismo orden de magnitud, si no inferior para poder obtener una correcta resolución y un análisis fiable. Con este precepto los rayos X son muy adecuados al tener una alta energía y una pequeña longitud de onda, próxima a escalas atómicas.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La forma más fácil y, por tanto, habitual de originar rayos X es a través de una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X [1.49].

Esta definición se pone en práctica gracias al mecanismo conocido como *Tubo de rayos X*, empleando los de cátodo incandescente y electrones de forma más habitual. Este tubo está formado por un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío. Se muestra un esquema en la figura 1.25.

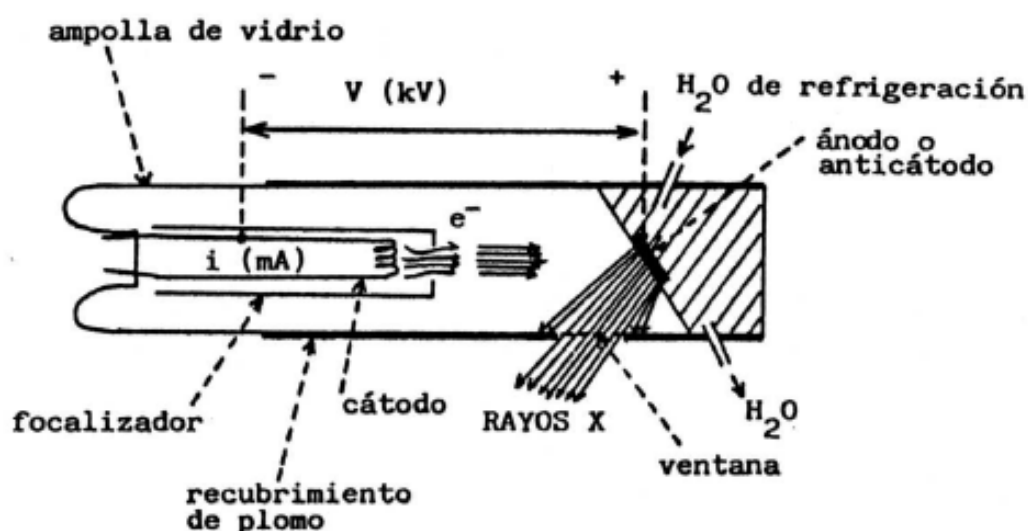


Figura 1.25. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.

El calentamiento del cátodo, normalmente wolframio, se produce con una corriente eléctrica y con una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo se logra acelerar los electrones emitidos por el filamento incandescente hacia el ánodo, produciendo en el choque la emisión de rayos X.

La ampolla de vidrio requiere un recubrimiento de plomo para absorber la radiación producida en la mayoría de las direcciones por los rayos X.

Posee un *cilindro de Wehnelt* (figura 1.26) para focalizar los electrones hacia el ánodo y el choque de este haz con la muestra producirá los mismos efectos que los que se explicarán más adelante en el EDS [1.49].

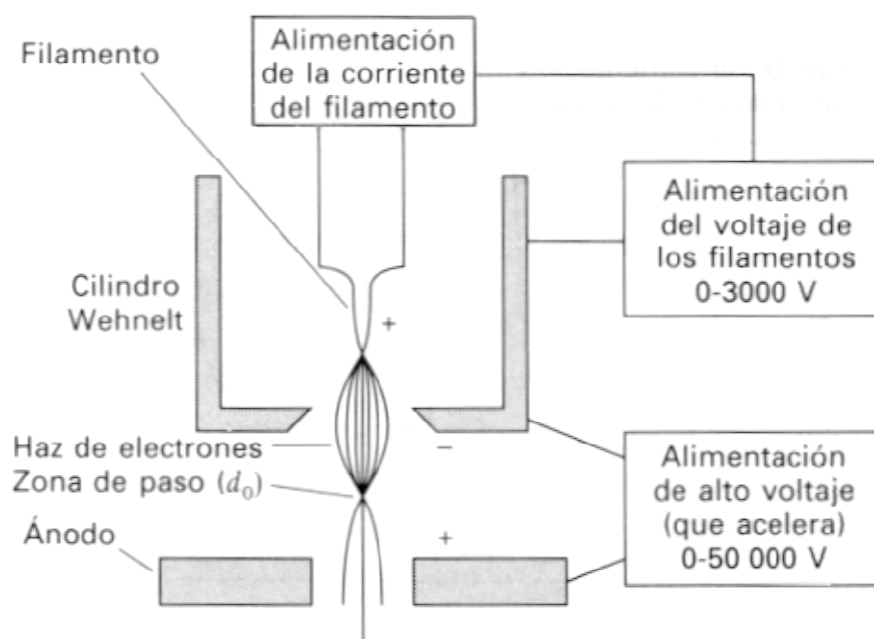


Figura 1.26. Diagrama de bloque de una fuente de filamento de wolframio

El fundamento teórico se basa en que todo elemento constituyente de un material se caracteriza por el valor de sus distancias interplanares d_{hkl} , y calculándose los ángulos en los que se espera que aparezcan sus difracciones de rayos X, aplicando la *Ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.8)$$

Siendo la distancia interplanar de un cristal:

$$d_{hkl} = \underbrace{\left(\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1}}_{\text{caso general}} = \underbrace{\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}_{\text{cristal con simetría cúbica}} \quad (1.9)$$

Donde a, b, c son los parámetros de red y h, k, l los índices de Miller.

La ecuación de la *Ley de Bragg* proviene de la condición de interferencia constructiva aludida anteriormente y de la geometría de los planos de los distintos elementos, como se observa en la figura 1.27 [1.50].

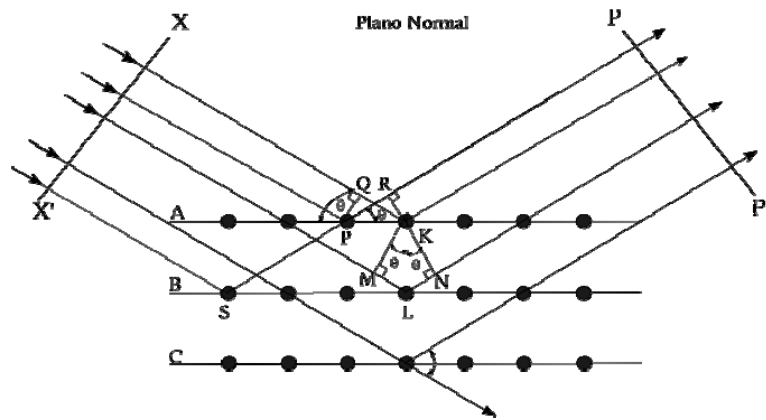


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..1. Deducción de Ley de Bragg por diferencia de camino óptico

Refinamiento de Rietveld

Se emplea el software *Fullprof* para realizarlo. A través del *refinamiento de Rietveld* se pretende ajustar un patrón a un ensayo de *DRX*. Este método lo desarrolló R.A. Young [1.51] y consiste en diversas iteraciones que van ajustando el patrón al ensayo y minimizando los errores. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo (S_y), cuya fórmula es:

$$S_y = \sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (1.10)$$

Siendo:

- $y_{i(obs)}$ es la intensidad experimental en el paso i-ésimo.
- $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el paso i-ésimo.
- W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

Para observar si este patrón es correcto existen diversos criterios de ajuste para el refinamiento que analizan estas diferencias [1.52]:

- Residuo de patrón pesado, R_{WP} . Este criterio muestra el progreso del refinamiento al contener en su numerador el residuo S_y que está siendo minimizado durante el refinamiento. La formulación de este residuo es:

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i |y_{i(obs)}|} \right\}^{1/2} \quad (1.11)$$

- El valor esperado, R_{exp} . Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). Este parámetro se representa por:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

Donde:

- N es el número de datos observados
- P el número de parámetros a refinar.
- Perfeccionamiento del residuo de mínimos cuadrados, R_p . Este residuo cuantifica la diferencia entre los puntos experimentales y calculados sobre una base de datos punto a punto.

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{y_{i(obs)}} \quad (1.13)$$

- Residuo del factor cristalográfico estructural, R_F . Al igual que el factor de Bragg que se explica más adelante, R_F estudia la calidad de la estructura cristalina al analizar las diferencias entre los puntos calculados y observados. Se define a través de las raíces de sus términos:

$$R_F = \frac{\sum |(I_{K(obs)})^{1/2} - (I_{K(calc)})^{1/2}|}{\sum (I_{K(obs)})^{1/2}} \quad (1.14)$$

- Residuo del factor de Bragg, R_B . Evalúa la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial, parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. Se halla a través de:

$$R_B = \frac{\sum |I_{K(obs)} - I_{K(calc)}|}{I_{K(obs)}} \quad (1.15)$$

Donde:

- $Yk(obs)$ es la intensidad observada de la k-ésima reflexión
- $Yk(calc)$ es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión
- El ajuste de bondad, χ^2 . Analiza la relación entre el residuo pesado y el esperado. Valores altos indican que el refinamiento es mejorable, mientras que valores muy bajos pueden deberse a un alto R_{exp} debido a un tiempo de toma de datos insuficiente o un R_{WP} muy bajo por un fondo muy grande. Se define como:

$$\chi^2 = \frac{S_y}{(N - P)} = \left[\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (1.16)$$

Estos parámetros son buenos indicadores para evaluar el refinamiento, pero no debe olvidarse que son parámetros matemáticos, por ello se debe incluir en los estudios las gráficas con los valores experimentales, los calculados y su diferencia. Estos además deben tener una coherencia física.

1.3.2. Técnicas de Caracterización Microestructural

Microscopía electrónica

Un microscopio electrónico es aquel que utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes. Esta variante logra que el microscopio electrónico pueda obtener, a diferencia del óptico, una resolución mayor, de escala atómica, debido a que la longitud de onda de la radiación incidente es mucho menor (llegando a valores bastantes menores de 1\AA). Otra diferencia es el vacío en el que necesitan trabajar estos microscopios para que el aire no desvíe los electrones.

En las técnicas desarrolladas se estudia la interacción de los electrones con la materia para poder realizar un análisis estructural como caracterización de defectos. Esta diversidad de técnicas se relaciona con las diferentes respuestas que genera el proceso de radiar la muestra con electrones como se muestra en la figura 1.28.

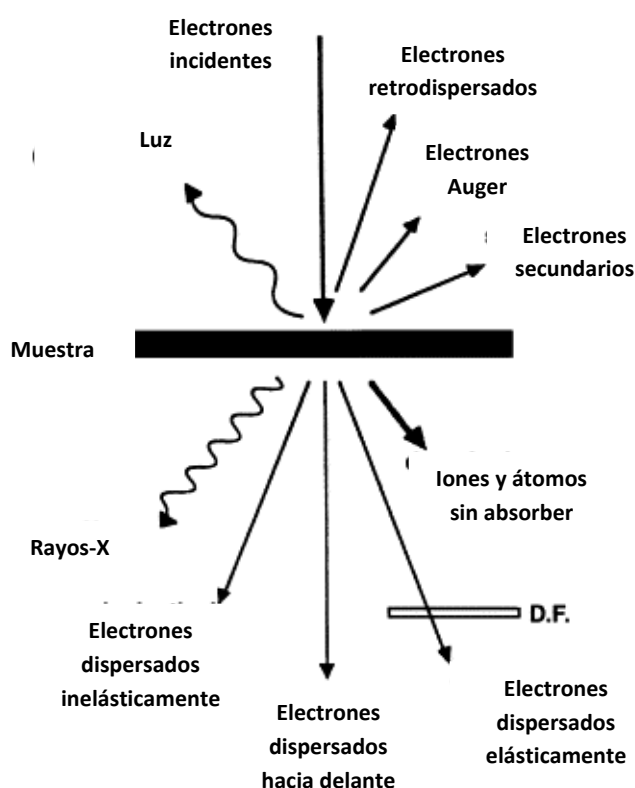


Figura 1.28. Diferentes respuestas ante la Interacción de un haz de electrones con una muestra [1.53]

La forma de generar estos electrones es a través del efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio y se convierten en monocromáticas acelerándolos mediante un potencial en un sistema a vacío. Para un voltaje de 100kV, la longitud de onda asociada a los electrones es $0,037\text{\AA}$ ($0,01\text{\AA}$ para 1MV) [1.54].

Las principales ventajas sobre el microscopio óptico son [1.55]:

- La resolución: capacidad para distinguir dos puntos muy próximos (figura 1.29).
- La profundidad de campo: permanencia en foco de zonas de observación a diferentes alturas (figura 1.29).
- Capacidad de realizar micro-análisis: posibilidad de análisis composicional de las muestras en regiones micrométricas.

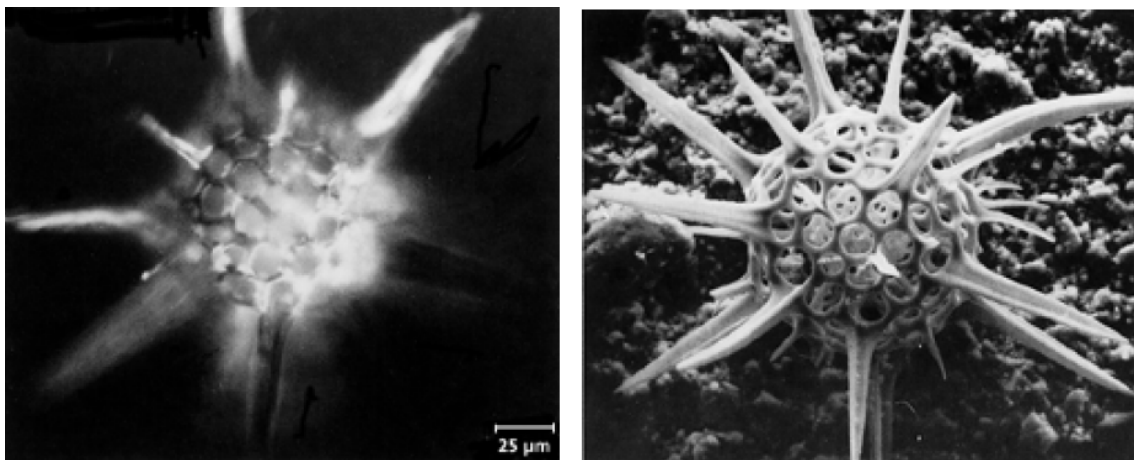


Figura 1.29. Comparación entre una imagen óptica y otra de SEM

Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM)

Como se comentó anteriormente, los electrones se generan mediante un cañón de electrones y consiste en un filamento caliente de tungsteno de diámetro $0,1\text{mm}$ doblado en forma de horquilla y un extremo en forma de V. El rango del potencial es de 1 a 50 kV. Alrededor del filamento se encuentra, al igual que en la difracción de rayos X, un *cilindro de Wehnelt* cargado negativamente, logrando así un efecto repulsivo sobre éste y localizando en un punto, llamado zona de paso, los electrones en el centro (enfrente del ánodo). Este sistema se muestra mediante un diagrama de bloque en la figura 1.26.

El microscopio electrónico de barrido que se resume a continuación se muestra en la figura 1.30. Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, sirven para variar y reducir la imagen en la zona de paso. El sistema de lentes condensadoras es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

El barrido se produce a través de los dos pares de bobinas situadas entre las lentes del objetivo, cada par para cada una de las direcciones o coordenadas (X e Y).

La misma señal es la encargada tanto del movimiento del haz de electrones como del barrido de un tubo de rayos catódicos (*Cathode Ray Tube, CRT*). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el *CRT*. De esta forma se produce un mapa en el que existe una única relación punto a punto entre la señal producida y el *CRT*.

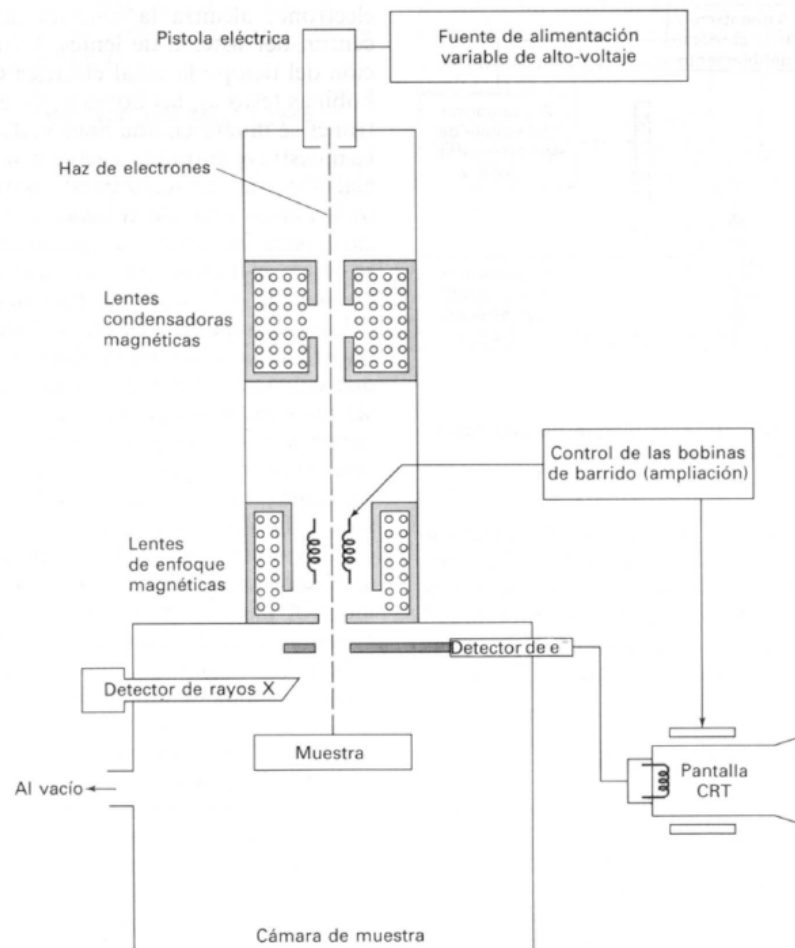


Figura 1.30. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

En contraste con otras formas de microscopía, en la de barrido de electrones no existe una imagen verdadera de la muestra. Toda la información sobre la muestra se obtiene directamente del mapa de superficie de la muestra. Los aumentos se producen a través de la relación entre el ancho de la pantalla *CRT* y el ancho de una única línea de barrido de la muestra [1.56].

Como se citó unas líneas antes, el microscopio electrónico de barrido está equipado con una serie de detectores, que se explicarán brevemente más adelante, entre los que se pueden mencionar:

- Detector de electrones secundarios (*Secondary Electron Image, SEI*) (figura 1.31.a) para obtener imágenes de alta resolución superficial a nivel topográfico.
- Detector de electrones retrodispersados (*Back-Scattered Electron Image, BSEI*) (figura 1.31.b) que permite la obtención de imágenes de composición de la superficie.

- Detector de energía dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometer, EDS*) (figura 1.31.c) permite recoger los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

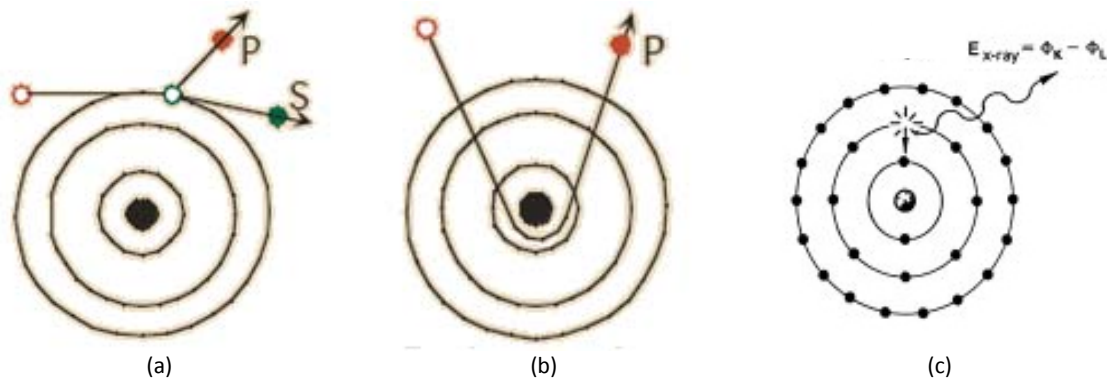


Figura 1.31. Esquema de (a) electrón secundario, (b) electrón retrodispersado y (c) energía dispersiva

Estos detectores son viables en el SEM debido a que el haz de electrones actúa a distintas profundidades, lo que provoca los distintos fenómenos anteriormente nombrados sobre los electrones, como se muestra en la figura 1.32.

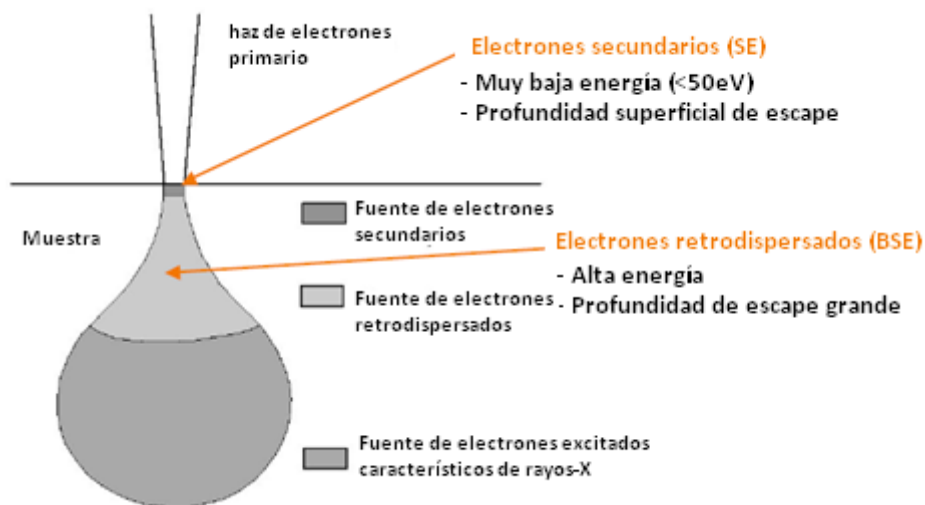


Figura 1.32. Efecto de la incidencia de electrones en la muestra para la formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM) [1.57]

Imagen de electrones secundario, (*Secondary electron image, SEI*)

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen topográfica superficial de la muestra. Los electrones secundarios son los electrones expulsados por el haz que emerge con una energía inferior a 50eV, por ello solo son capaces de lograrlo aquellos electrones que se encuentran en la superficie.

Se emplean para obtener una imagen de muestra ya que es la señal que proporciona una imagen más real y tridimensional de la superficie. No es capaz de distinguir las diferentes fases de la composición [1.58].

Imagen de electrones retrodispersados (*Back-Scattering Electron Image, BSEI*)

El detector del *BSE* (llamado Difracción de electrones retrodispersados ó *EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction*) (figura 1.33) consigue una imagen de un análisis cualitativo con contraste según el número atómico. Al contrario que los secundarios, estos se caracterizan por tener una energía superior de 50eV, emerger de zonas más profundas y proceden en su mayoría del haz incidente que rebota (ángulo de desviación mayor de 90°) en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad que emitan estos electrones depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad y a menor más oscuras) por lo que se puede aportar información del *Z* medio, información sobre la composición de la muestra y distinguir fácilmente las fases con diferentes composiciones químicas del material [1.58]. Un ejemplo de las diferencias que reflejan en sus imágenes el *SEI* y el *EBSD* se muestra en la figura 1.34.

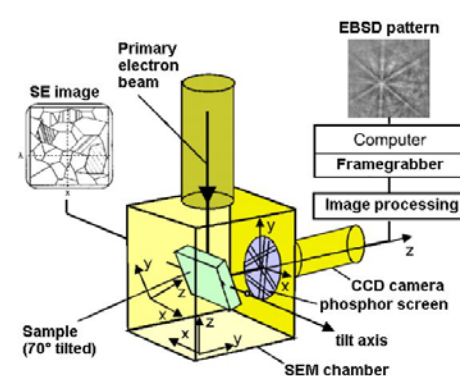


Figura 1.33. Esquema del análisis EBSD [1.59]

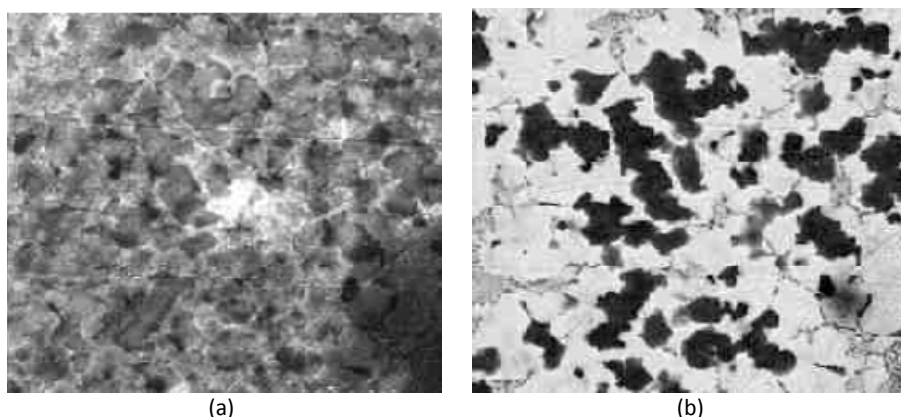


Figura 1.34. Diferencia entre (a) imagen de electrones secundarios e (b) imagen de electrones retrodispersados

Microanálisis EDS mediante Rayos X

Este detector permite analizar semi-cuantitativamente la composición química de las muestras. Al emitir el haz de electrones, un porcentaje de ellos puede llegar a chocar con los electrones de los orbitales internos y si es con la suficiente energía llegar incluso a expulsarlo del átomo. Este hecho provoca que el átomo se ionice y otro electrón local de un orbital más externo

ocupe su lugar para lograr un estado de menor energía de equilibrio. Como consecuencia, este proceso deja al átomo con un exceso de energía que puede solventar de dos formas:

- Expulsión de un electrón de la capa externa, llamado electrón Auger.
- Emisión de un fotón de rayos X (figura 1.35).

Este segundo caso es la base de la espectrometría por dispersión de rayos X. La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental y es que está relacionada con el peso atómico del elemento emisor ya que la diferencia de energía entre orbitales aumenta al hacerlo el peso atómico. De esta manera, se puede asociar cada valor de energía con un elemento de la tabla periódica [1.60].

Por último hay que apuntar brevemente cómo es la preparación de las muestras, generalmente sencilla, para poder emplearlas en el SEM y realizar todos los estudios pertinentes que éste permite. El material debe estar deshidratado y secado, una vez obtenido esto se pasará a su correcta fijación en el microscopio. Un factor imprescindible es que la superficie debe ser conductora de la corriente eléctrica, si el propio material no es conductor, como sucede en materiales cerámicos como el que se estudia, hay que recubrirlos con una capa de carbón o de oro, el empleo de uno u otro depende de las condiciones en que trabaje la muestra y el objetivo del estudio, es decir, para ser analizadas por EDS o para ser vistas al microscopio [1.61].

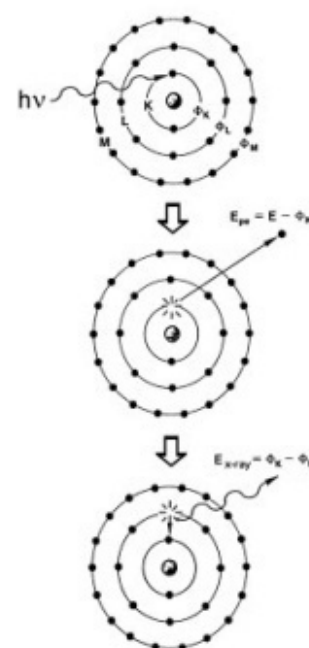


Figura 1.35. Esquema del proceso de emisión de rayos X

1.3.3. Técnicas de Caracterización de la Fabricación

Medidas de densidad

La densidad de un cuerpo, independientemente de su estado, se define como la relación entre la masa y el volumen:

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{l} \right] \quad (1.17)$$

Si se tiene un cuerpo homogéneo, es decir, aquel cuyas características permanecen constantes en todas direcciones, la densidad se convierte en una magnitud intensiva propia del material, esto es que la magnitud se muestra invariable ante la cantidad de materia que lo componga, solo depende de su composición.

Existen diversos métodos para calcular la densidad de un material, en este PFC se empleará el cálculo de densidad por el método geométrico que consiste en pesar la pastilla y medir sus

dimensiones. El pesado se realizará en una balanza de precisión. Respecto al volumen, la fórmula para calcularlo dependerá de la forma del objeto, en el caso de un paralelepípedo genérico habría que multiplicar por las tres dimensiones, pero en este caso en particular es como un cilindro genérico [1.62]:

$$V = \underbrace{a \cdot b \cdot c}_{\text{paralelepípedo}} = \underbrace{\pi r^2}_{\text{cilindro}} e \quad (1.18)$$

Se mide ayudándose de un pie de rey el diámetro (se supone constante para todas las piezas) y el espesor con una media de 3 puntos (figura 1.36).

En la figura 1.37 se muestra la fórmula para hallar la densidad de la probeta a través de su geometría específica:

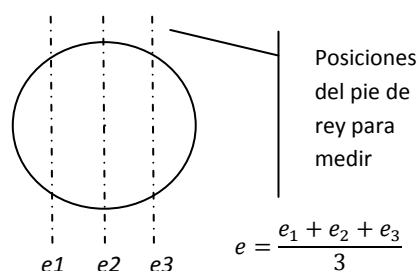


Figura 1.36. Esquema de la medida del espesor

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 e}$$

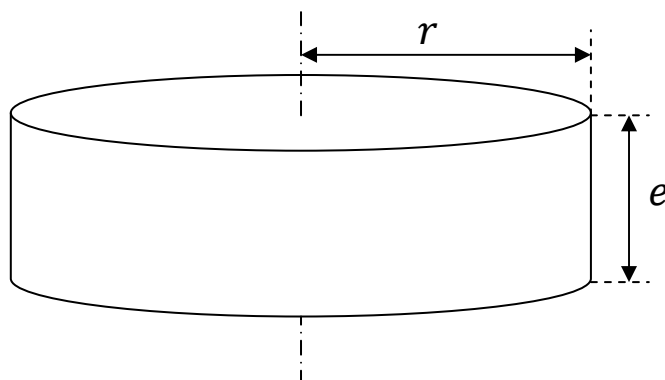


Figura 1.37. Representación geométrica de una pastilla tras el proceso de compactación

Una vez halladas las densidades de las probetas es interesante compararlas con la densidad teórica de cada uno de los compuestos. Para ello se han empleado los parámetros de red (que se explicará más adelante como hallarlos) y los pesos moleculares que se encuentran en las literaturas a través de la siguiente ecuación:

$$\rho_t = \frac{Z P_m}{V N_A} \quad (1.19)$$

Donde Z es el número de átomos por celda unidad, P_m el peso molecular, V el volumen de la celda y N_A el número de Avogadro.

1.3.4. Caracterización Eléctrica

Conductividad total

La conductividad es una magnitud característica de cada material, que representa la capacidad de un material de permitir el paso de la corriente eléctrica. Es su aptitud para dejar circular libremente las cargas eléctricas. Esta magnitud depende de la estructura atómica, molecular y otros factores físicos del material, así como de la temperatura.

La conductividad se puede calcular conociendo la geometría de la muestra y la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para obtener este último dato se requiere de la *Ley de Ohm* aplicando una diferencia de potencial y midiendo la corriente eléctrica que pasa a través del material:

$$V = I \cdot R \text{ [V]} \quad (1.20)$$

Siendo la conductividad:

$$\sigma = \frac{e}{S \cdot R} \text{ } [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}] \quad (1.21)$$

Donde e es el espesor y S la superficie. Sobre estos dos parámetros hay que señalar que e incluye además del espesor de la propia probeta, las placas que la recubren; mientras que S es la superficie de mayor contacto que haya de las dos caras sobre las que se hace el contacto. La relación e/S se denomina factor geométrico, el cual debe ser lo más aproximado posible [1.51].

Sin embargo, para un conductor iónico, este método tan sencillo de dos contactos no es posible ya que al aplicar un potencial constante los iones y las vacantes se mueven hacia sus respectivos electrodos produciendo la polarización del material debido a la acumulación de cargas opuestas en los electrodos del material. Este fenómeno produce que la resistencia del electrolito sea mayor de la real al sumarse la resistencia de polarización.

Para el estudio de la conductividad de materiales iónicos y semiconductores existen distintos métodos de medida. El que se empleará en el proyecto coincide con uno de los más empleados y es el de la espectroscopía de impedancia compleja. Este sistema tiene multitud de aplicaciones en diversos materiales y se emplea en el estudio de sistemas muy variados [1.63].

Las medidas de este sistema y las de los sistemas que emplean corriente alterna (*a.c.*) suelen tener una estructura tipo *punto de Wheatstone*, con el que se puede comparar la resistencia R y la capacidad C de la muestra con resistencias y condensadores variables. La muestra a analizar se presenta como una “caja negra” de la cual se desconoce su circuito equivalente, ya que diversos circuitos eléctricos pueden conducir a los mismos resultados [1.63], por ello es imprescindible realizar medidas en un amplio rango de frecuencias para encontrar los valores reales del cristal [1.51]. La forma en que actúa el *punto de Wheatstone* consiste en que para cada valor de frecuencia se ajustan los valores variables de R y C de referencia hasta que la fuente de corriente dé un valor 0, el cual indicará que los valores R y C empleados como referencia son equivalentes a los de la muestra (figura 1.38).

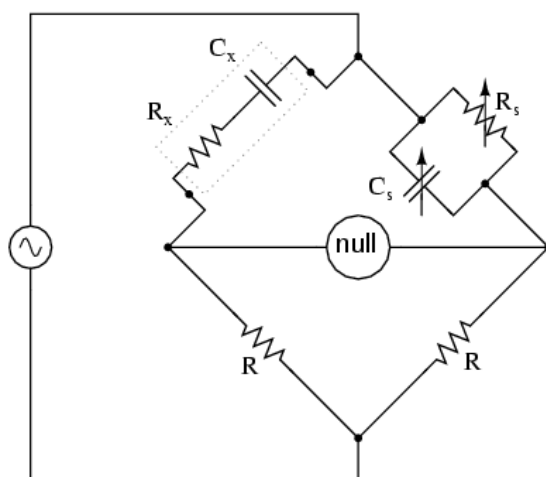


Figura 1.38. Esquema de la medida de R y C con un puente de Wheatstone equilibrado (fuente de corriente nula)

Espectroscopía de impedancia compleja, IS

El montaje empleado para la espectroscopia de impedancia compleja consiste en un generador/analizador de funciones (*Frequency response analyser, FRA*), el cual como su nombre indica puede analizar y aplicar señales sinusoidales en un amplio rango de frecuencias sobre un potencióstato, que posee una alta velocidad de respuesta y sensibilidad. El generador envía una señal sinusoidal al potencióstato y este aplica la señal al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta se devuelve a un analizador de funciones digital, el cual determina la impedancia compleja correspondiente en función de la frecuencia. La gran cantidad de datos que se pueden generar son almacenados en un ordenador con software específico [1.64]. Todo el conjunto del montaje se muestra a través de un esquema en la figura 1.39.

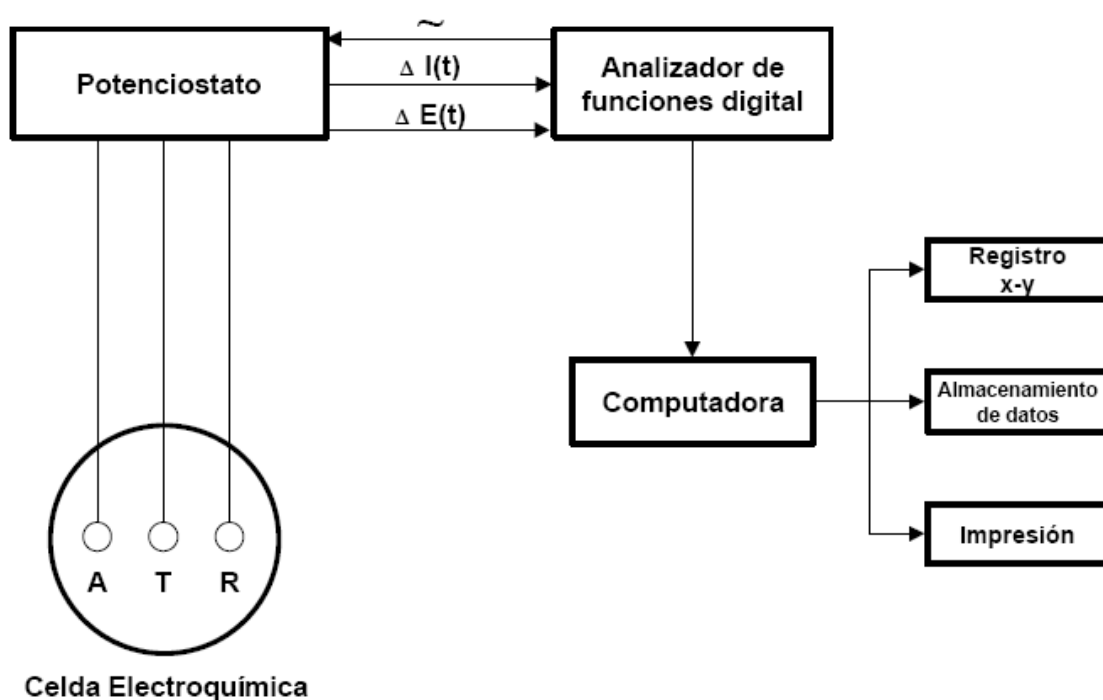


Figura 1.39. Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de IS
A = electrodo auxiliar, T = electrodo de trabajo, R = electrodo de referencia

Como se viene explicando, este método consiste en ir comparando los valores experimentales con un modelo circuital teórico con el que se ajustarán dichas medidas experimentales. En la figura 1.40 se muestra un pequeño esquema de lo aquí expuesto y mucho más desarrollado por J. R. Macdonald [1.65].

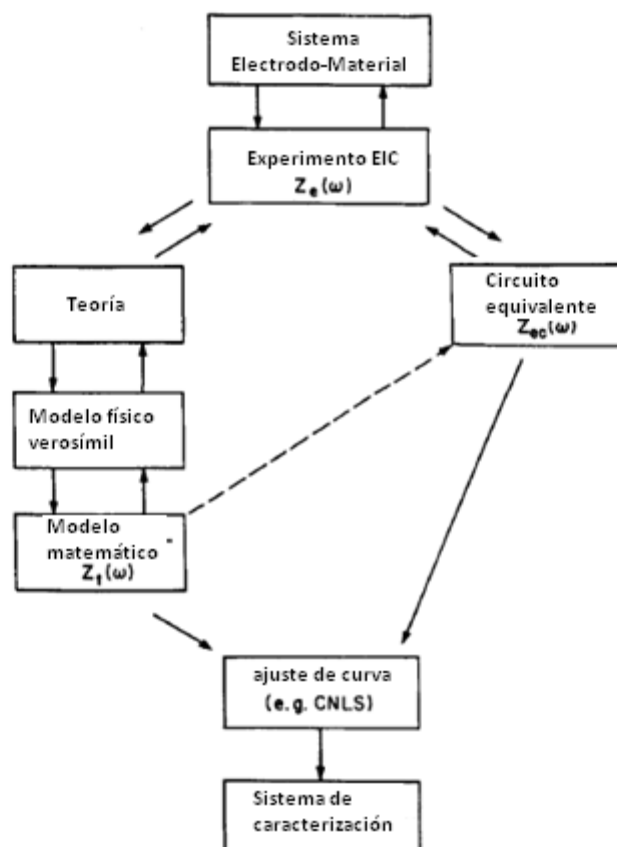


Figura 1.40. Diagrama de flujo para la medición y caracterización de un sistema de un material que trabaja como electrodo [1.65]

En general, la impedancia compleja, se define como el cociente entre la tensión aplicada y la corriente que circula a través de la muestra:

$$\tilde{Z}(\omega) = |Z|e^{-i\theta} = |Z|\cos\theta - i|Z|\sin\theta = Z' - iZ'' [\Omega] \quad (1.22)$$

Existen cuatro formalismos diferentes para representar los datos de *Espectroscopía de Impedancia*, que son:

- Impedancia, Z^* .
- Admitancia, Y^* ó A^* .
- Permitividad, ϵ^* .
- Módulo eléctrico, M^* .

Cada uno de ellos está compuesto por una parte real y otra imaginaria, siendo la relación entre ellos la siguiente:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (1/Y^*) \text{ [m/F]} \quad (1.23)$$

En función del interés específico del estudio y de la respuesta concreta del material sujeto a análisis convendrá utilizar un formalismo u otro. A continuación, se describen brevemente algunas de las principales gráficas que se emplea para el análisis de resultados:

Diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z')

En la espectroscopía de impedancia compleja interesa conocer los circuitos más elementales RC (serie y paralelo) que se encuentran y su representación en el *diagrama de Nyquist* para una mejor comprensión del sistema. El *diagrama de Nyquist* es una representación gráfica cuyos ejes corresponden a la parte real (eje de abscisas) e imaginaria (eje de ordenadas) de la impedancia compleja (Z^*).

Se podrán ajustar los circuitos reales como combinación de estos dos circuitos básicos mostrados a continuación en la figura 1.41:

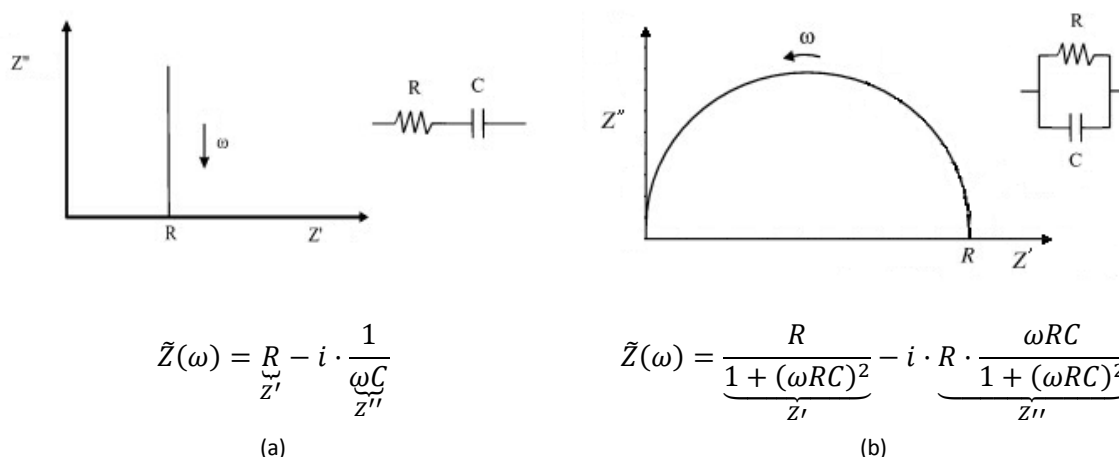


Figura 1.41. Representación gráfica y ecuación de un circuito (a) RC serie y (b) RC paralelo

Si representamos los valores de la impedancia para cada frecuencia a través del *diagrama de Nyquist* se observarán una serie de semicírculos que reflejan cada uno de los procesos resistivo-capacitivo del material. Estos procesos reflejan los fenómenos de transporte de masas y frecuencia de carga a través de las distintas partes del material, como son:

- Interior de grano (*bulk*), a altas frecuencias.
- Frontera o borde de grano (*grain boundary*), a frecuencias medias.
- Interfase electrodo/electrolito (llamados *procesos de electrodo*), a frecuencias bajas.

Idealmente, cada proceso se representa por un semicírculo, por tanto cada diámetro representa la resistencia correspondiente a un determinado proceso (figura 1.42.a). La capacidad se puede calcular en el punto máximo del semicírculo donde se cumple la condición de Debye ($\omega RC = 1$) [1.66]. Así la *frecuencia de relajación*, se define como:

$$f_{Z''_{max}} = \frac{1}{2\pi RC} \text{ [Hz]} \quad (1.24)$$

Sin embargo, la mayoría de los procesos no se ajustan a una única respuesta RC. En general, se trata de sistemas en los que para ajustar la respuesta experimental a la representación circuital se requieren agrupar distintos circuitos equivalentes, tantos como procesos se observen. En la figura 1.42 se muestra un ejemplo de análisis de una medida de impedancia compleja, donde se observan tres contribuciones diferentes: interior de grano, borde de grano y procesos en el electrodo [1.67].

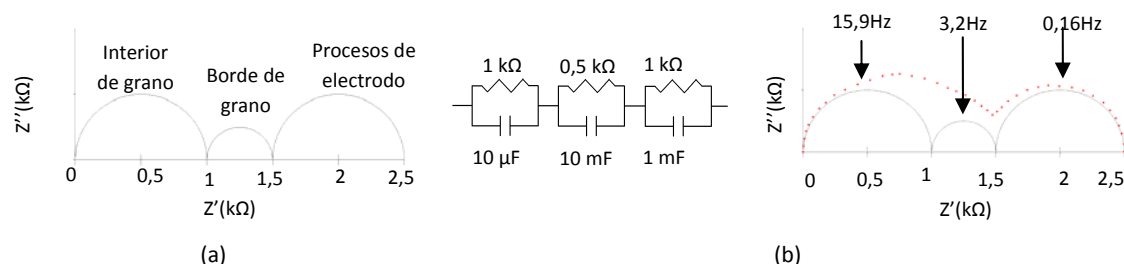


Figura 1.42. (a) Ejemplo de un caso ideal y los fenómenos producidos a distintas frecuencias. (b) Circuito eléctrico equivalente de un caso experimental (se incluyen las frecuencias de relajación)

Una manera sencilla de identificar a qué fenómeno corresponde es a través de la magnitud de la capacidad. En la tabla 1.8 se presentan los valores que cada una de las contribuciones se estiman de capacidad en Faradios para cada uno de los diferentes procesos.

Tabla 1.8. Valores de capacidad y su posible interpretación [1.68]	
Capacidad (F)	Fenómenos Responsable
10^{-12}	Interior de grano (<i>bulk</i>)
10^{-11}	Segundas fases minoritarias
$10^{-11} - 10^{-8}$	Borde de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Interior de grano ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial (<i>surface layer</i>)
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo – muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Arrhenius (σ vs $1/T$)

La conductividad presenta una relación de tipo Arrhenius con la temperatura, tal que:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}] \quad (1.25)$$

Siendo:

- σ : conductividad ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- σ_0 : constante ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- E_a : energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- R : constante universal de los gases ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- T : temperatura (K).

Aplicando logaritmo en ambas partes llegamos a una relación del tipo:

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT} [-] \quad (1.26)$$

En la figura 1.43 se muestra un ejemplo de este tipo de construcción que nos será de gran utilidad para conocer la E_a de cada uno de los procesos que intervienen en el mecanismo de conducción de nuestros materiales. En dicha gráfica, la pendiente representa la energía de activación, E_a .

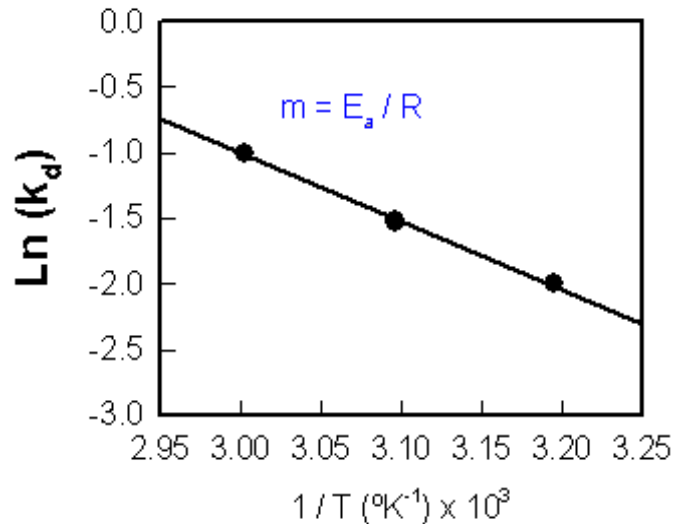


Figura 1.43. Ejemplo de una gráfica con un ajuste lineal a la Ley de Arrhenius

Movilidad y Conductividad

En la figura 1.43, se observa que al aumentar la temperatura (desplazamiento hacia la izquierda en la gráfica) aumenta la conductividad, que es un comportamiento típico de materiales semiconductores. Estos materiales a temperaturas muy bajas se comportan como aislantes debido a que los electrones de los enlaces no pueden moverse aunque se les aplica un campo eléctrico exterior. A temperaturas más altas los electrones poseen la energía suficiente para saltar a niveles energéticos superiores donde no están ligados. Este último hecho se ve favorecido añadiendo impurezas a través de elementos dopantes.

En general, en los semiconductores, la corriente eléctrica es el resultado del movimiento de electrones libres y huecos. Esto está asociado a dos fenómenos físicos:

- La densidad de corriente de arrastre. Dependerá del número de cargas que atraviesan una superficie en un determinado tiempo, de la fuerza que actúa ($q \cdot E$), del número de portadores y de la movilidad de estos.

$$J_p^n = \mu_p^n \cdot n_p \cdot q \cdot E \quad (1.27)$$

Siendo:

- J_p^n : densidad de corriente de los e^- [A/cm^2].
- μ_p^n : movilidad de electrones (n) o huecos (p) en el material [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$].
- n_p : concentración de electrones (n) o huecos (p) [cm^{-3}].

- q : carga eléctrica ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$).
- E : campo eléctrico aplicado [V/cm].
- La densidad de corriente de difusión. Se produce en las zonas con diferente concentración.

$$J_p^n = \pm q \cdot D_p^n \cdot \frac{dn_p}{dx} \quad (1.28)$$

Siendo:

- q : carga eléctrica.
- D_p^n : constante de difusión
- $\frac{dn_p}{dx}$: variación de la concentración.

2. OBJETIVOS

En este proyecto fin de carrera se pretende estudiar el potencial de materiales para ser utilizados como electrolitos en pilas de combustible, más específicamente en las pilas de combustible de óxido sólido, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), a temperaturas intermedias.

En el presente proyecto se analizarán dos sistemas: $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0 - 0,2 - 0,45 - 0,7 - 0,9$ y $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$. Concretamente, se pretende trabajar en las siguientes líneas:

- La sintetización por el método cerámico de los materiales.
- La evaluación de la temperatura óptima de síntesis de la estructura tipo perovskita (ABO_3).
- La formación de una fase única.
- La evaluación de la estequiometría de los materiales y comprobar las posibles desviaciones respecto a la nominal.
- Paralelamente, el análisis de la influencia de la sustitución del Ce^{4+} por Y^{3+} y/o $\text{Pr}^{3+/4+}$.
- Los parámetros de red y distancias interatómicas B-O.
- La microestructura (tamaños de grano, homogeneidad, bordes de grano...).
- La densidad de los materiales, así como su relación con las densidades teóricas de los mismos.
- La respuesta eléctrica en términos de conductividad del “bulk”.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este trabajo, se va a estudiar un conductor protónico de alta temperatura (CPAT). Más concretamente se trata de un ceriato de bario en el que se sustituye parcialmente el cerio por itrio y/o praseodimio.

3.1. MATERIALES

En la tabla 3.1 se anotan los precursores y sus principales características (pureza, peso molecular y densidad) empleados en este trabajo y en la figura 3.1 se presenta la morfología y microestructura a través de las micrografías de todos los reactivos obtenidas a 2500 aumentos con el detector de electrones secundarios (BSE) y un *inset* a 12000 aumentos de los reactivos BaCO_3 , CeO_2 y Y_2O_3 .

Tabla 3.1. Carbonatos y óxidos precursores

Nombre	Óxido/Carbonato	Fabricante	Pureza (%)	Peso Mol.(g/mol)	ρ (g/l)
Carbonato de bario	BaCO_3	Fluka	99	197,34	4,43
Óxido de cerio IV	CeO_2	Aldrich	99,9	172,12	7,13
Óxido de itrio	Y_2O_3	Aldrich	99,99	225,81	5,01
Óxido de praseodimio III, IV	Pr_6O_{11}	Aldrich	99,9	1021,44	6,5

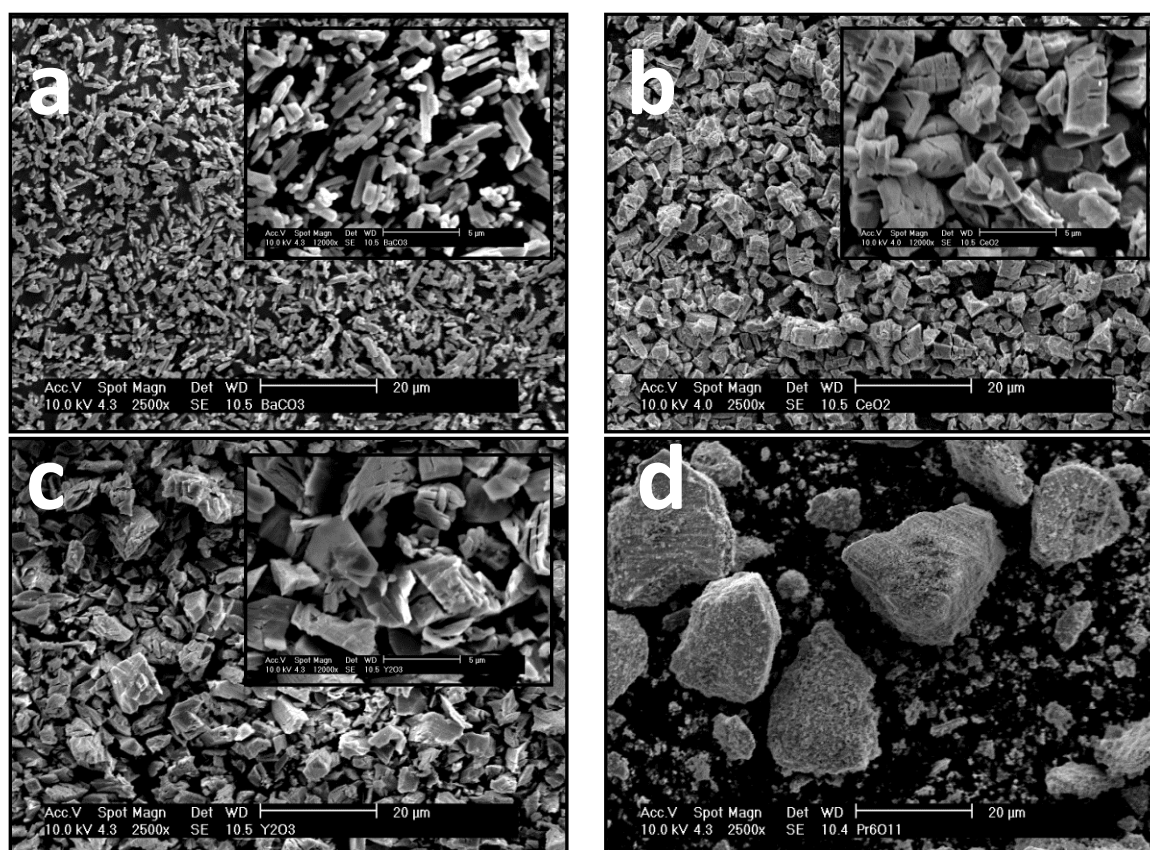
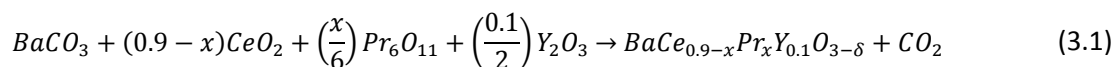


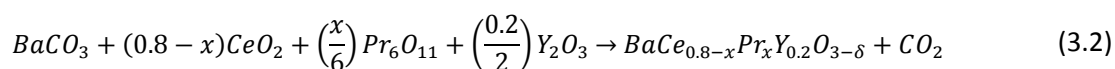
Figura 3.1. (a) Micrografía electrónica de barrio obtenida a 2500 aumentos con el detector de electrones secundarios (BSE) del reactivo (a) BaCO_3 , (b) CeO_2 , (c) Y_2O_3 y (d) Pr_6O_{11} . También se incluye un "inset" a 12000 aumentos con el BSE de (a) BaCO_3 , (b) CeO_2 y (c) Y_2O_3 .

Con estas materias primas se pretende estudiar los dos siguientes sistemas:

Serie 1:



Serie 2:



Queda fuera de este estudio calcular el valor δ , que representa la deficiencia de oxígeno debida a la sustitución parcial del Ce^{4+} por el Pr y el Y con estado de oxidación 3+. El praseodimio no solo formará parte de la muestra en estado de oxidación 3+, ya que predominará el estado 4+ a medida que aumenta la temperatura [3.1]. La formulación de las muestras y la nomenclatura de las etiquetas con las que se trabajará posteriormente es la mostrada en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Composiciones					
Serie 1			Serie 2		
x	Etiqueta	Formulación	x	Etiqueta	Formulación
0	BCP00Y01	$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	0	BCP00Y02	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$
0,2	BCP02Y01	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	0,2	BCP02Y02	$\text{BaCe}_{0.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$
0,45	BCP045Y01	$\text{BaCe}_{0.45}\text{Pr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	0,4	BCP04Y02	$\text{BaCe}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$
0,7	BCP07Y01	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Pr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	0,6	BCP06Y02	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Pr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$
0,9	BCP09Y01	$\text{BaPr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	0,8	BCP08Y02	$\text{BaPr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$

Lo que proporciona 2 series con 5 muestras cada una, lo que da un total de 10 composiciones a estudiar.

Una vez definidas las series y los precursores de partida se pasa a describir el método experimental.

3.2. SECADO

Algunos reactivos pueden no ser totalmente estables y reaccionar con la atmósfera. Ese es el caso, por poner un ejemplo, de los compuestos higroscópicos, que tienden a absorber la humedad existente en el aire y debido a esto, es necesario un tratamiento térmico previo para eliminar este excedente de agua.

Para ello, los compuestos serán introducidos en un horno con la programación que se define para proceder con su secado: 12 horas a 200°C para el BaCO_3 (figura 3.1.a) y 12 horas a 900°C para el CeO_2 , el Pr_6O_{11} y el Y_2O_3 (figura 3.1.b).



(a)



(b)

Figura 3.2. Hornos empleados para la etapa de secado: (a) P Selecta Digitronic y (b) C.H.E.S.A.

Se sitúan los reactivos en recipientes separados de alúmina, excepto el carbonato de bario que se puede emplear uno de porcelana debido a que su tratamiento térmico es a menor temperatura.

Como práctica habitual durante el proceso de síntesis, tanto los reactivos como los productos obtenidos en cada una de las etapas, fueron almacenados en desecadores con gel de sílice (SiO_2), figura 3.3, con el fin de favorecer una atmósfera libre de humedad.



Figura 3.3. Imagen de dos desecadores

3.3. PESADO Y MEZCLA DE LAS CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS

Una vez definidos debidamente los reactivos, el primer paso a realizar previo al secado es calcular la cantidad de partida que se necesita de cada uno de ellos para cada composición. Por tanto, hay que ajustar la relación estequiométrica con los reactivos que se van a emplear.

Para este estudio, se han decidido preparar 5g de producto final de cada tipo de composición, obteniéndose los siguientes datos teóricos de las series 1 y 2 mostrados en las tablas 3.3 y 3.4 respectivamente:

Tabla 3.3. Reactivos (g) de la serie 1: BaCe _{0,9-x} Pr _x Y _{0,1} O ₃₋₆														
BaCO3			CeO2			Pr6O11			Y2O3					
x	χ(Ba)	g(Ba)	g	χ(Ce)	g(Ce)	g	χ(Pr)	g(Pr)	g	χ(Y)	g(Y)	g		
0	0,4287	2,1436	3,0803	0,3937	1,9684	2,4179	0,0000	0,0000	0,0000	0,0278	0,1388	0,1762		
0,2	0,4285	2,1425	3,0788	0,3060	1,5302	1,8797	0,0879	0,4397	0,5312	0,0277	0,1387	0,1762		
0,45	0,4282	2,1412	3,0769	0,1966	0,9831	1,2076	0,1977	0,9887	1,1945	0,0277	0,1386	0,1760		
0,7	0,4280	2,1399	3,0750	0,0873	0,4367	0,5364	0,3074	1,5370	1,8569	0,0277	0,1385	0,1759		
0,9	0,4278	2,1388	3,0735	0,0000	0,0000	0,0000	0,3950	1,9751	2,3863	0,0277	0,1385	0,1758		
Total			15,3844	Total			6,0417	Total			5,9689	Total		0,8802

Tabla 3.4. Reactivos (g) de la serie 2: $BaCe_{0,8-x}Pr_xY_{0,2}O_{3-6}$

BaCO3				CeO2			Pr6O11			Y2O3				
x	$\chi(Ba)$	$g(Ba)$	g	$\chi(Ce)$	$g(Ce)$	g	$\chi(Pr)$	$g(Pr)$	g	$\chi(Y)$	$g(Y)$	g		
0	0,4357	2,1784	3,1303	0,3556	1,7781	2,1842	0,0000	0,0000	0,0000	0,0564	0,2821	0,3582		
0,2	0,4355	2,1773	3,1288	0,2666	1,3329	1,6373	0,0894	0,4468	0,5398	0,0564	0,2819	0,3580		
0,4	0,4352	2,1762	3,1272	0,1776	0,8882	1,0910	0,1786	0,8932	1,0791	0,0564	0,2818	0,3578		
0,6	0,4350	2,1751	3,1256	0,0888	0,4439	0,5452	0,2678	1,3391	1,6179	0,0563	0,2816	0,3577		
0,8	0,4348	2,1740	3,1241	0,0000	0,0000	0,0000	0,3569	1,7846	2,1561	0,0563	0,2815	0,3575		
Total			15,6360	Total			5,4578	Total			5,3929	Total		1,7892

En todos los casos, se pesarán mediante una balanza de precisión (figura 3.3) las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos. En este proceso se logró un error de:

$$error \leq 5 \cdot 10^{-4} g \quad (3.3)$$

Una vez pesados todos los reactivos, se procede a mezclarlos correctamente hasta conseguir un aspecto homogéneo empleando un mortero de ágata y acetona como dispersante (figura 3.4).

**Figura 3.4.** Balanza de precisión**Figura 3.5.** Mortero de ágata

3.4. DESCARBONATACIÓN

El siguiente paso a realizar es la descarbonatación, es decir, la descomposición de los carbonatos, en especial la del carbonato de bario ($BaCO_3$) en óxido de bario (BaO) y dióxido de carbono (CO_2).

Para ello, se realiza un tratamiento térmico de las muestras en crisoles de alúmina en el horno de la figura 3.1.b a 1000°C durante 12 horas [3.2].

3.5. COMPACTACIÓN DEL POLVO

Después de la descarbonatación, se prosigue con otra etapa que consiste en volver a molturar y mezclar en el mortero de ágata las muestras anteriormente descarbonatadas para posteriormente realizar la compactación del polvo. Este proceso pretende proporcionar un material consistente, más denso, homogéneo y puro. Hay diversos métodos de compactación [3.4], en este trabajo se utilizará una prensa con presión isostática en frío, también llamado *CIP* (*Cold Isostatic Pressing*) a 2200 bares durante un tiempo de 10 a 15 minutos. Este equipo, que se puede observar en la figura 3.5, proporciona elevadas presiones y características homogéneas en todo el material. En este punto, obtenemos una pieza compactada mecánicamente, pero no sinterizada [3.3].

3.6. CALCINACIÓN

A continuación se calcinan las muestras recién compactadas en la *CIP*, en este caso a 1200°C durante 12 horas. El horno empleado será el de la figura 3.6.



Figura 3.6. Prensa CIP



Figura 3.7. Horno tipo mufla, Carbolite HTF 1800

3.7. COMPACTACIÓN UNIAXIAL

Después de calcinar se vuelven a molturar las distintas muestras para poder compactarlas de nuevo, salvo que en esta ocasión se realizará una compactación uniaxial (figura 3.7.a) a 50 bares empleando un troquel de 18mm (figura 3.7.b).

Una vez llegados a este punto, y con el objetivo de realizar un seguimiento de la evolución de la reacción, se repetirán los pasos de compactación, calcinación y reserva de polvo desde 1200° hasta 1600°C en incrementos de 100°C.



Figura 3.8. (a) Prensa uniaxial (b) Troquel de 18 y 8mm

Apuntar que cuando se trabaja a temperaturas superiores a 1200°C se utilizarán láminas de platino para cubrir las barquillas de alúmina para evitar así, la posible y probable difusión e incorporación de Al en la estructura de los materiales sinterizados.

3.8. SINTERIZACIÓN

Uno de los objetivos principales del proyecto consiste en estudiar la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades estructurales y eléctricas de las muestras.

Para el estudio de sinterabilidad se repetirá el siguiente proceso para cada temperatura seleccionada en el estudio:

- Compactar uniaxialmente a presiones de 40 bares las pastillas de cada una de las composiciones, en un troquel de 8mm (figura 3.7.b) y con un espesor aproximadamente de 1,5mm.
- Sinterizar a la temperatura seleccionada durante 4 horas con rampas de calentamiento/enfriamiento de 5°C.

Una vez obtenidas las muestras sinterizadas se obtendrán sus densidades a través del método geométrico. Se empleó una balanza de precisión (figura 3.3) y un pie de rey.

3.9. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difractogramas con patrones de DRX con el equipo Philips X'Pert (figura 3.8).

También se estudió microestructuralmente (tamaño grano, morfología, estequiometría...) a través de un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 y el EDAX CDU Leap Detector (figura 3.9).



Figura 3.9. Difractograma de Rayos-X Philips X'Pert



Figura 3.10. Equipo de microscopía Philips XL 30 y EDAX CDU Leap Detector

La caracterización eléctrica se llevó a cabo mediante espectroscopía de impedancia compleja. Las medidas desde temperatura ambiente hasta alta temperatura, según los casos, se realizaron en un analizador de impedancia HP4192A como el de la figura 3.10. Las medidas a baja temperatura se registraron haciendo uso de un Agilent E4980A y un Cryodrive 1.5 como el que se presenta en la figura 3.11.

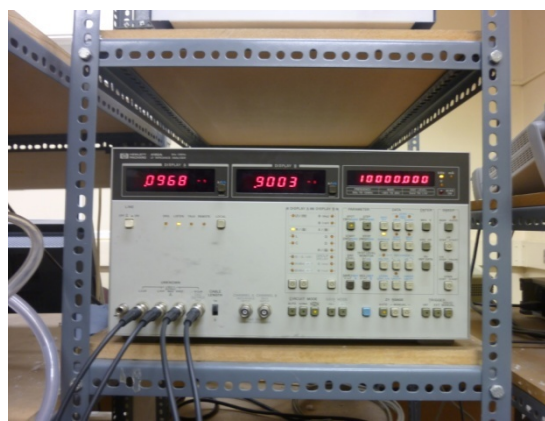


Figura 3.11. Sistema de horno y analizador HP4192A utilizado en las medidas de impedancia desde temperatura ambiente hasta alta temperatura



Figura 3.12. Cámara de baja temperatura Criodrive 1.5kW "RICOR Cryogenic & Vacuum Systems" y analizador de impedancia Agilent E4980A conectado al criostato

En ambos casos, se ha realizado un barrido en frecuencia desde los 5 hasta los 10MHz. La amplitud en AC definida fue de 100mV. En todos los casos los electrodos utilizados fueron de platino, recubriendo las muestras con una disolución coloidal tratada térmicamente a 900°C durante una hora.

El software de adquisición y representación de datos utilizados fueron Zplot y Zview respectivamente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos y la discusión de estos a través de las pruebas de caracterización definidas en el apartado anterior sobre las dos series de material cerámico a estudiar:

- Serie 1: $BaCe_{0.9-x}Pr_xY_{0.1}O_3$
- Serie 2: $BaCe_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_3$

4.1. SÍNTESIS

4.1.1. Optimización de la temperatura de síntesis

Un primer objetivo es conocer la temperatura de síntesis, es decir, la temperatura a la que los reactivos han reaccionado completamente para dar el producto deseado. Ésta se ha determinado calentando mezclas de los reactivos a diferentes temperaturas y se han realizado experimentos de *DRX* para seguir el avance de la reacción. En la figura 4.1 se muestran difractogramas de las muestras calentadas desde 1000°C hasta 1600°C. Estos patrones de *DRX* se han normalizado para minimizar los posibles cambios de intensidad relativa de los picos producidos durante la preparación de las muestras para la realización del experimento. Se observa un cambio entre 1000 y 1200°C, en el cual se pasa de un difractograma de una mezcla de óxidos iniciales a uno que coincide con una estructura tipo perovskita, por lo que se puede afirmar que a 1200°C se obtiene una fase única.

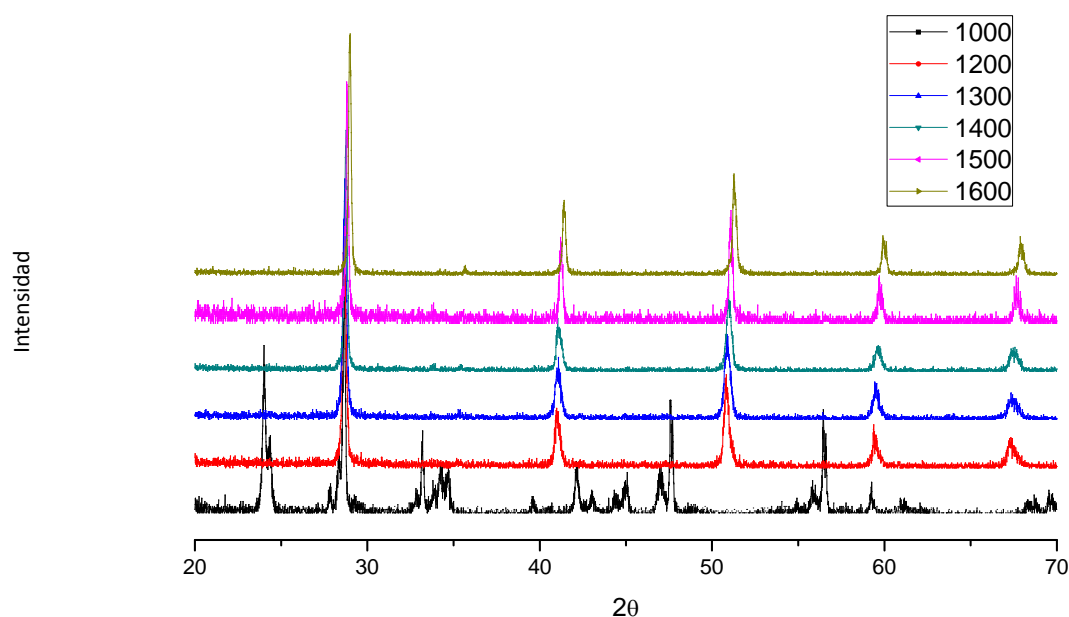


Figura 4.1. Difractogramas de los sistemas con variación de la temperatura de síntesis

Por otra parte, si se sigue analizando la evolución del compuesto se puede concluir que al ir aumentando la temperatura de calcinación los picos se van estrechando, lo que se puede interpretar como una mayor cristalinidad. Asimismo y para el caso de la muestra tratada a 1600°C se observa un ligero desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos mayores, lo que indica un menor parámetro de red que pudiera estar asociado a una ligera pérdida de Ba^{2+} . De hecho, diversos estudios demuestran que calentamientos a muy alta temperatura, en este caso a partir de 1550°C, facilitan la evaporación de óxido de bario, lo que empeora la conductividad [4.1 y 4.2].

A través de los datos bibliográficos se intentará comprobar la predisposición de las diversas composiciones para formar una estructura tipo perovskita (ABO_3). Para ello en la tabla 4.1 se muestran los radios iónicos de los elementos de los compuestos a estudiar (correspondiendo Ba a r_A , Ce, Pr e Y a r_B {siendo $r_{B\text{-eq}}$ la resultante de la estequiometría de los átomos en posición B} y O a r_O) y a continuación en la tabla 4.2 se observa el *factor t de Goldschmidt* de corrección para cada serie y para cada composición. Merece especial atención el caso del praseodimio, debido a que su reactivo de partida es una mezcla de Pr^{3+} y Pr^{4+} , se desconoce el porcentaje global de cada uno cuando se hayan terminado de tratar todas las muestras. Por ello, se calcularán los dos extremos, es decir, Pr^{3+} y Pr^{4+} , sabiendo que el resultado final estará comprendido en el rango definido por los dos casos:

- a) $\text{Pr}^{3+} = 100\%$, $\text{Pr}^{4+} = 0\%$
 b) $\text{Pr}^{3+} = 0\%$, $\text{Pr}^{4+} = 100\%$

Tabla 4.1. Radios iónicos de los elementos de los compuestos respecto a sus correspondientes números de coordinación [4.3]

ABO_3	A		B			O_3
Elemento	Ba^{2+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Pr^{4+}	Y^{3+}	O^{2-}
Nº coordinación	12	6	6	6	6	2
Radio iónico (Å)	1,61	0,87	0,99	0,85	0,9	1,35

Tabla 4.2. Factor de tolerancia de cada composición

Serie 1					Serie 2				
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$					$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$				
Pr^{3+}		Pr^{4+}			Pr^{3+}		Pr^{4+}		
x	$r_{B\text{-eq.}}(\text{Å})$	Factor t	$r_{B\text{-eq.}}(\text{Å})$	Factor t	x	$r_{B\text{-eq.}}(\text{Å})$	Factor t	$r_{B\text{-eq.}}(\text{Å})$	Factor t
0	0,87	0,942	0,87	0,942	0	0,88	0,940	0,88	0,940
0.2	0,90	0,931	0,87	0,943	0.2	0,90	0,930	0,87	0,942
0.45	0,93	0,919	0,86	0,945	0.4	0,92	0,920	0,87	0,944
0.7	0,96	0,907	0,86	0,948	0.6	0,95	0,911	0,86	0,945
0.9	0,98	0,898	0,86	0,949	0.8	0,97	0,901	0,86	0,947

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos de factor octaédrico para las series a estudiar posteriormente.

Tabla 4.3. Factor octaédrico tolerancia de cada composición

Serie 1			Serie 2		
$BaCe_{0.9-x}Pr_xY_{0.1}O_3$			$BaCe_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_3$		
x	Factor tolerancia		x	Factor tolerancia	
	Pr^{3+}	Pr^{4+}		Pr^{3+}	Pr^{4+}
0	0,647	0,647	0	0,649	0,649
0.2	0,664	0,644	0.2	0,667	0,646
0.45	0,687	0,640	0.4	0,684	0,643
0.7	0,709	0,636	0.6	0,702	0,640
0.9	0,727	0,633	0.8	0,720	0,637

Estos dos factores se pueden representar en dos ejes para trazar un mapa donde situar las muestras como se observa en la figura 4.2. En dicha figura, como se citó anteriormente en el apartado 1.2.2, existe una zona del gráfico propicia (parte superior derecha) para la formación de la estructura tipo perovskita, la cual puede variar de unos autores a otros. En el caso a analizar, todas las muestras se ubican dentro de la zona de formación de la perovskita. También se añadieron en la gráfica otras composiciones con estructura perovskita [4.4].

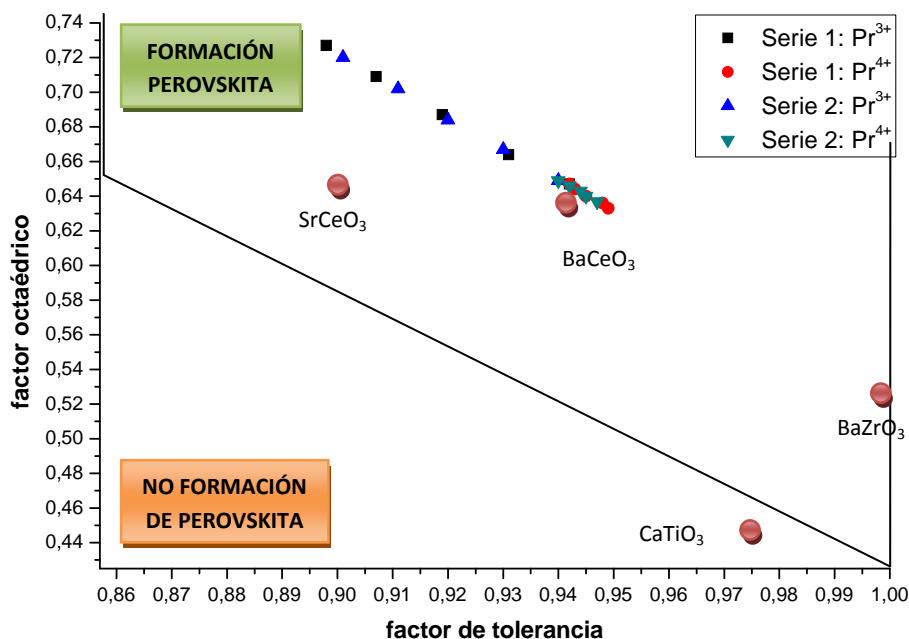


Figura 4.2. Gráfica factor t contra factor octaédrico. Comprobación de los límites de formación de perovskita. Se añaden las posiciones aproximadas de otras perovskitas en la gráfica [4.4]

Con lo anteriormente escrito se comprueba rápidamente la predisposición de los sistemas a formar la estructura tipo perovskita como muestra el DRX. No se debe olvidar que las conclusiones extraídas sobre este tipo de gráficas no son totalmente concluyentes, ya que como se observa en la figura 4.2, el compuesto $CaTiO_3$ queda fuera de rango de formación de la perovskita, aunque realmente existe y se forma fácilmente.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A continuación, se muestra en la figura 4.3 la superposición de difractogramas de las series $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, para ver la variación de esta al cambiar la composición a una temperatura determinada.

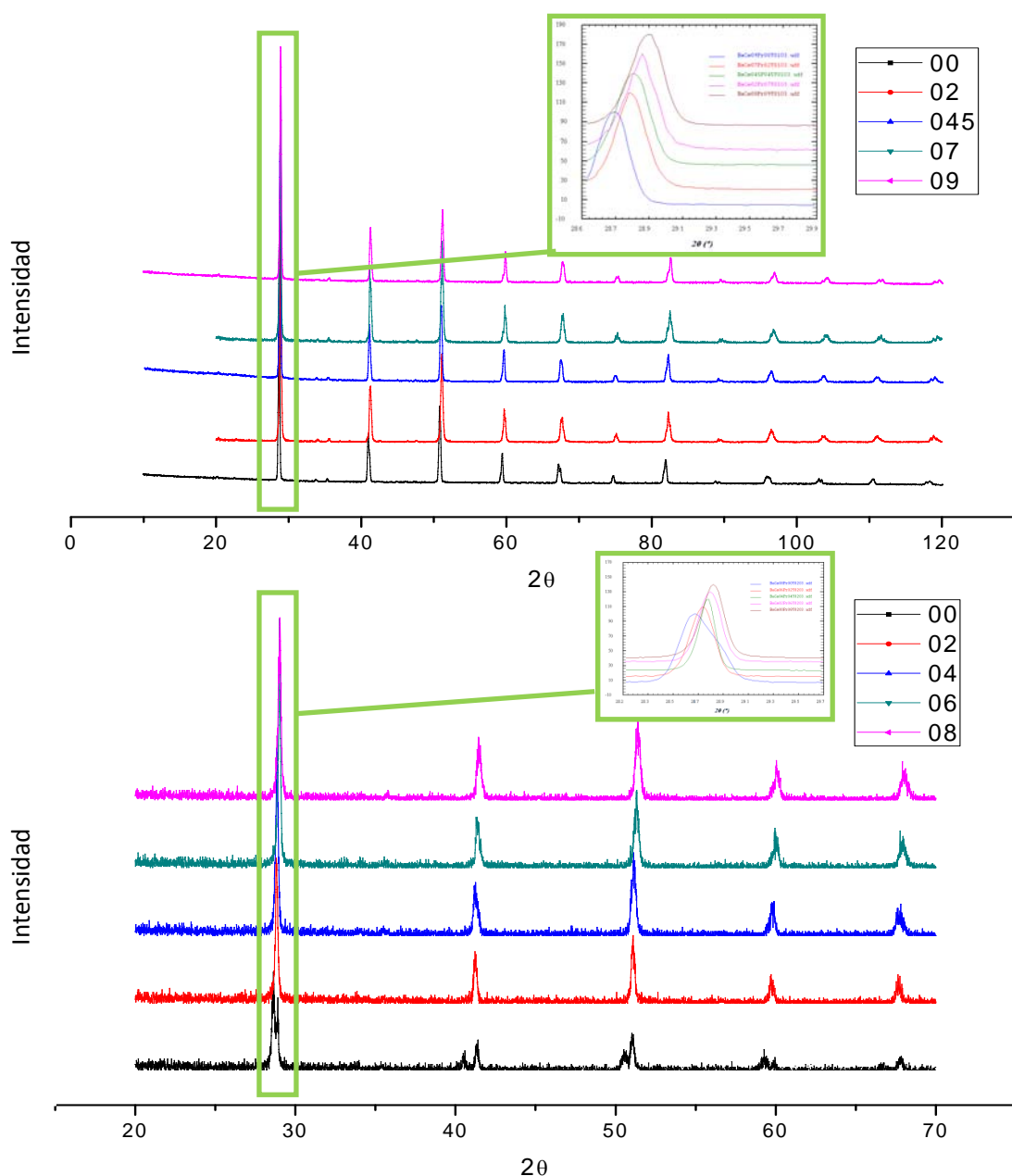


Figura 4.3. Difractogramas de la Serie 1, $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (arriba), y de la Serie 2, $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (abajo), a una temperatura de síntesis de 1500°C variando el contenido de praseodimio. Se adjunta un zoom del pico principal para su mejor apreciación

Se observa que todas las muestras presentan los máximos de difracción más intensos de la estructura perovskita con simetría ortorrómbica en general tal y como está descrito en la literatura para las composiciones extremas [4.7 y 4.8]. Así mismo no se detectan máximos adicionales por lo que se concluye que se trata de muestras monofásicas.

A grandes rasgos, se puede comprobar que para una misma temperatura, al ir variando la cantidad de praseodimio en detrimento del cerio provoca un desplazamiento hacia ángulos mayores de los picos principales. Lo que implica, menores distancias interplanares y menor volumen de celda unidad. Esta situación concuerda con lo esperado a priori [4.5 y 4.6] y está de acuerdo con la variación del radio iónico de Pr^{4+} ($r_{\text{Pr}^{4+}} = 0,85\text{\AA}$) y Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,87\text{\AA}$), ya que en el praseodimio predomina el estado de oxidación 4+ a altas temperaturas, que posee un radio iónico menor que el Ce^{4+} , por lo que simplemente atendiendo a este criterio el desplazamiento hacia la derecha de la gráfica de los picos representa una disminución proporcional a la sustitución de elementos de los parámetros de red a través de las distancias interatómicas.

Merece la pena destacar que en el caso del compuesto BCP00Y02 a 1500°C (figura 4.3), se sale de la norma que siguen el resto, ya que se produce un desdoblamiento de los máximos de difracción más intensos que puede estar asociado a un descenso en la simetría de la celda unidad, lo que parece indicar que posee una estructura cristalina diferente.

Así, el primer efecto del praseodimio es en términos de estabilizar la estructura ortorrómbica del BaPrO_3 y en segundo lugar, un descenso en los parámetros de red con el porcentaje creciente de praseodimio.

Toda esta información se extrae simplemente atendiendo a un examen visual preliminar que aporta el patrón de DRX de cada muestra de polvo. Estas conclusiones se completan con un estudio y comprensión más amplios gracias al resto de experimentos realizados (*Anexo II*).

Pero es necesario un análisis más profundo para obtener los parámetros de red, los ángulos de la celdilla y más propiedades necesarias para la caracterización. Para ello se recurre al *refinamiento de Rietveld*.

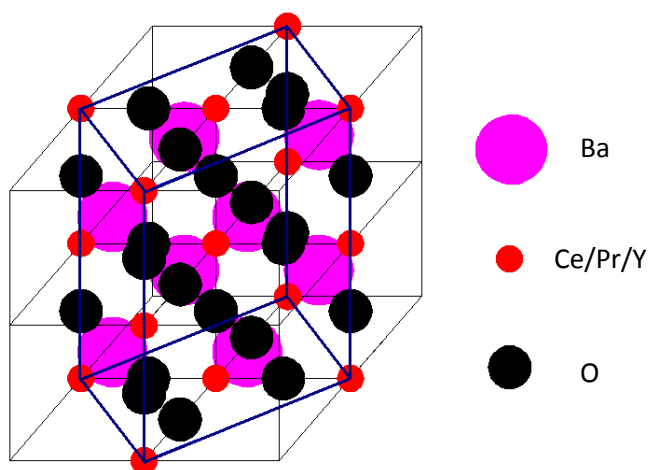
Refinamiento de Rietveld

El refinamiento de los patrones de DRX se realizó mediante el software *Fullprof*. Este estudio aportará todos los parámetros necesarios para caracterizar correctamente las composiciones. Los criterios empleados para validar los resultados fueron que poseyeran una lógica físico-química y estructural y que los parámetros de bondad de los ajustes fueran razonables.

Por otra parte, es conocido que el ceriato de bario tiene una estructura ortorrómbica (figura 4.4). Por ello, se empleó como punto de partida el modelo estructural publicado por *Knight et al.* [4.7], que consiste en una estructura ortorrómbica ($a \neq b \neq c$). Los datos de este modelo aparecen en la tabla 4.4. En esta tabla también se indican las posiciones de los átomos de la estructura perovskita de los dos grupos espaciales que adoptan los compuestos dependiendo de su composición, así como sus coordenadas atómicas [4.9].

Tabla 4.4. Parámetros de red y estructura cristalina del BaCeO₃ [4.7]. Grupos espaciales, posiciones y coordenadas atómicas de los átomos de las Series 1 y 2 [4.9]

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fase G.E.	
6,23573(3)	6,21611(4)	8,77694(5)	62, <i>Pbnm</i>	
<i>Pbnm</i> (No. 62)			<i>I2/m</i> (No. 10)	
átomo	Posición	Coordenadas atómicas	Posición	Coordenadas atómicas
Ba	4c	$x \approx 0, y \approx \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	8j	$x \approx \frac{3}{4}, y \approx \frac{1}{4}, 0$
Ce	4b	0, 0, 0	8j	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
Pr	4b	0, 0, 0		
Y	4b	0, 0, 0	8j	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
O1	4c	$x \approx 0, y \approx 1, \frac{1}{4}$	8j	$x \approx \frac{1}{4}, y \approx \frac{1}{4}, 0$
O2	8d	$x \approx \frac{1}{4}, y \approx \frac{3}{4}, z \approx \frac{1}{2}$	4i	0, 0, $z \approx \frac{1}{4}$
O3			4i	0, $\frac{1}{2}, z \approx \frac{1}{4}$

**Figura 4.4.** Esquema de la celdilla perovskita diagonal. G.E. 62, *Pbnm*

En las figuras y tablas siguientes se muestran los resultados obtenidos del *refinamiento de Rietveld*. En las figuras se representan el patrón de difracción observado (rojo), el calculado (negro) y la diferencia de ambos (azul), así como las posiciones de Bragg (verde) resultantes de aplicar el modelo estructural indicado. En las tablas se indican los parámetros de red, las posiciones atómicas, distancias interatómicas y factores de bondad de ajuste.

- Serie 1: $BaCe_{0.9-x}Pr_xY_{0.1}O_3$

En la figura 5.5 se muestra una gráfica de los resultados del *refinamiento de Rietveld* de la muestra BCP00Y01. El buen ajuste entre el patrón calculado y el observado indica que el modelo estructural empleado en el refinamiento es adecuado, así como los valores obtenidos que definirán la muestra.

BaCe09Pr00Y01O3 CELL: 6.23749 6.22370 8.77308 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

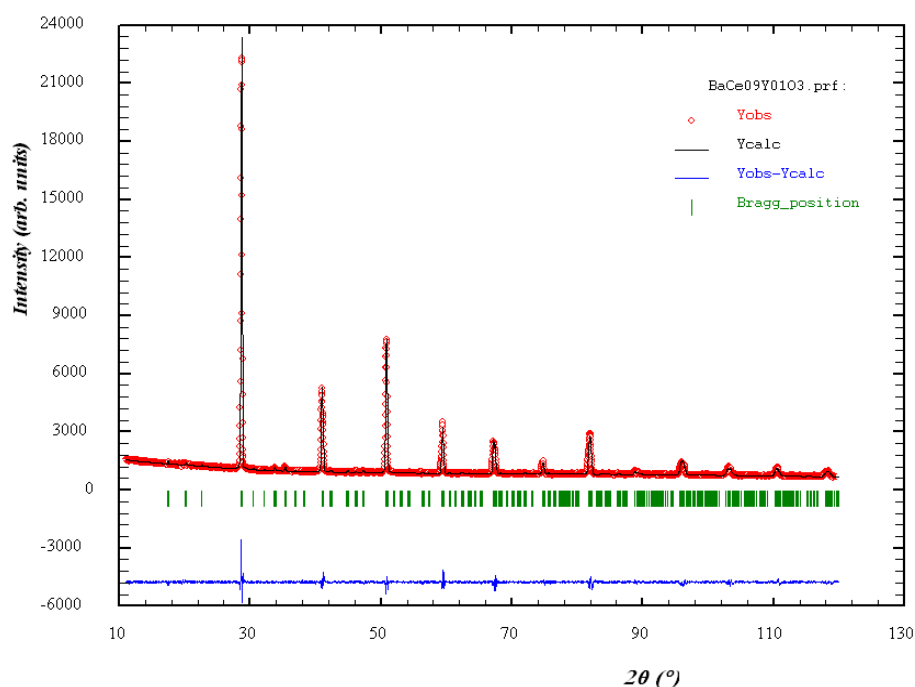


Figura 4.5. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP00Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

Un análisis similar al de la figura 4.5 se puede aplicar a las figuras 4.6 a 4.9, por lo que los valores que se presentan posteriormente en la tabla 4.5 se pueden dar como válidos.

BaCe07Pr02Y01O3 CELL: 6.22135 6.20311 8.75383 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

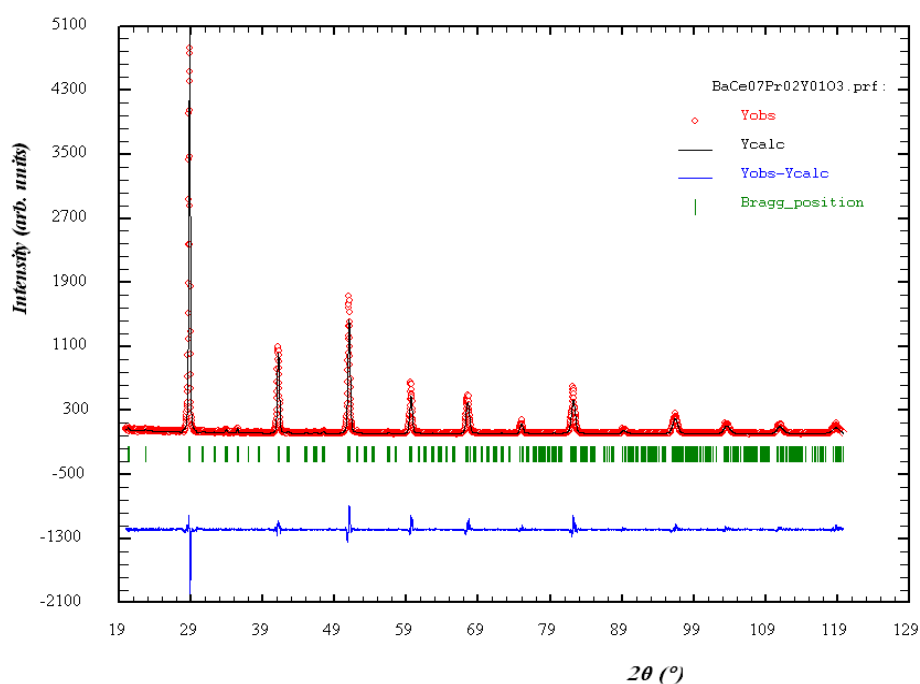


Figura 4.6. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP02Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe045Pr045Y01O3 CELL: 6.21653 6.19380 8.74560 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

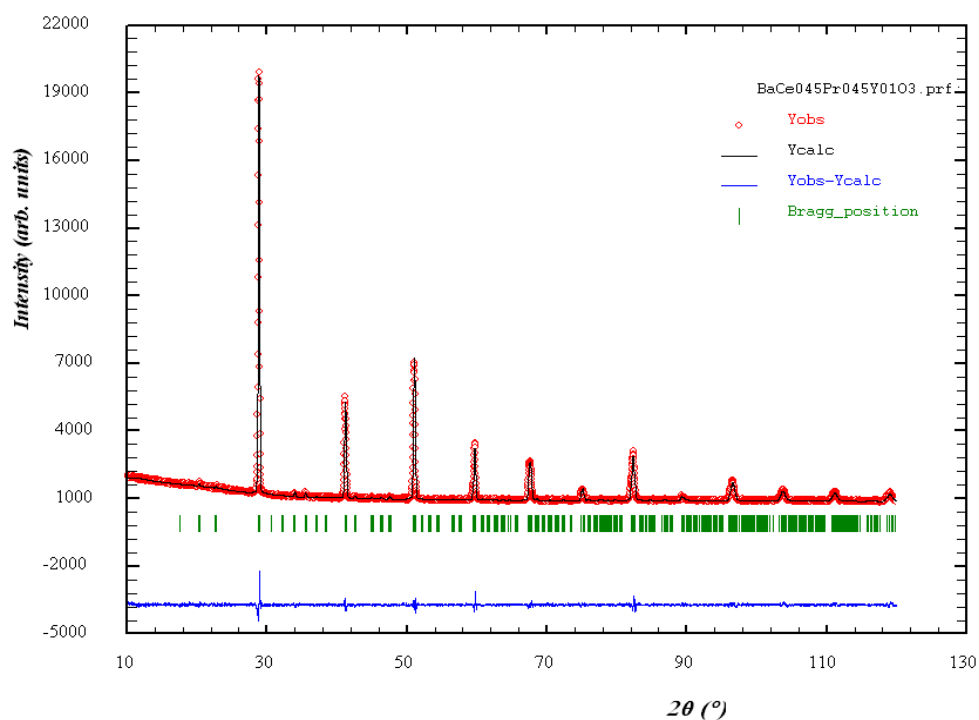


Figura 4.7. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP045Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe02Pr07Y01O3 CELL: 6.20431 6.17548 8.72297 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

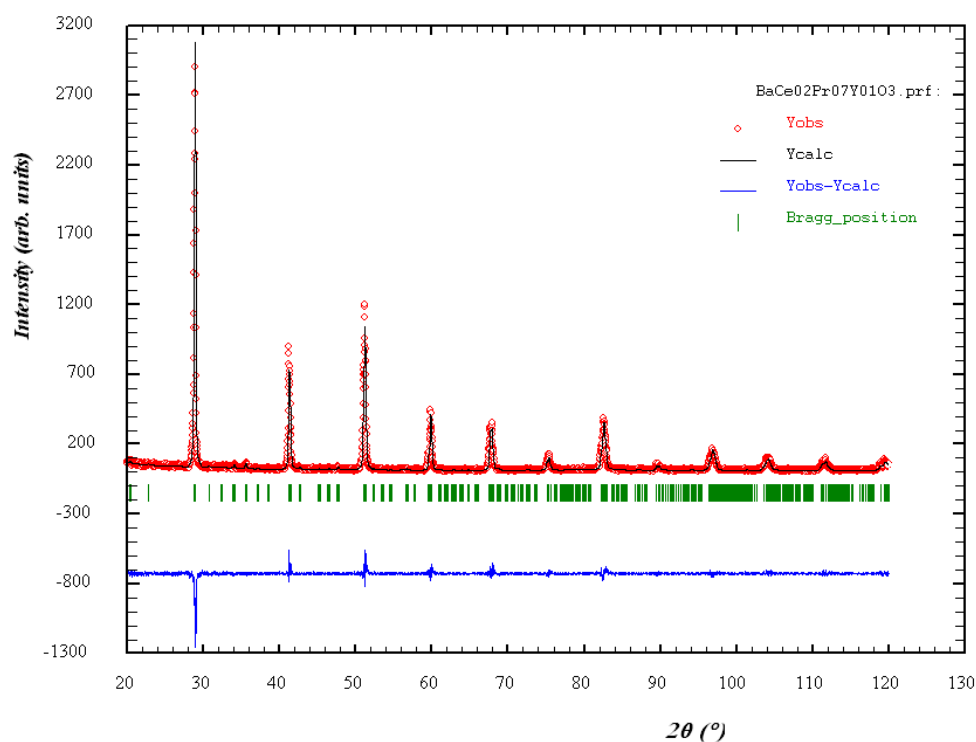


Figura 4.8. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP07Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe00Pr09Y01O3 CELL: 6.20053 6.17299 8.71940 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

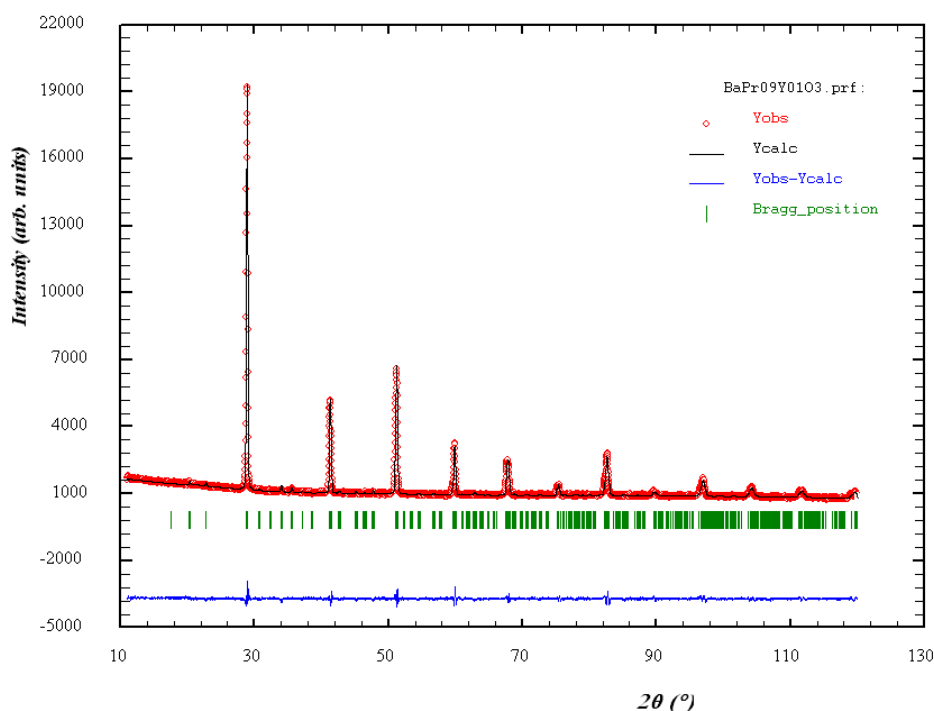


Figura 4.9. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP09Y01. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

En la tabla 4.5 se encuentran los valores obtenidos a través de los refinamientos en la *Serie 1* de los parámetros de red, volumen de la celda, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O y los factores de bondad del ajuste.

Tabla 4.5. Parámetros de red [Å], volumen [Å³] de la celda, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O [Å] y factores de bondad del ajuste de la *Serie 1*

	x				
	0,0	0,2	0,45	0,7	0,9
a	6,2375(3)	6,221(1)	6,2165(3)	6,204(3)	6,2005(4)
b	6,2237(3)	6,2029(9)	6,1938(3)	6,1754(8)	6,1729(3)
c	8,7730(3)	8,7537(9)	8,7456(3)	8,7349(7)	8,7193(4)
Volumen	340,57	337,83	336,74	334,22	333,74
Ba (x)	-0,0090(7)	0,003(2)	-0,0086(8)	-0,0008(6)	-0,0159(6)
Ba (y)	0,5172(6)	0,5158(6)	0,5183(4)	0,5164(9)	0,5207(5)
O1 (x)	0,074(5)	-0,048(8)	-0,051(6)	-0,053(1)	0,021(8)
O1 (y)	0,988(7)	0,979(6)	0,990(4)	0,987(1)	0,979(5)
O2 (x)	0,283(7)	0,278(7)	0,276(6)	0,269(4)	0,264(7)
O2 (y)	0,785(7)	0,781(8)	0,772(6)	0,771(6)	0,766(8)
O2 (z)	0,051(2)	0,051(4)	0,049(2)	0,050(1)	0,048(2)
d(Ce Pr Y-O1)	2,24264	2,21303	2,21089	2,20688	2,18738
d(Ce Pr Y-O2)	2,26120	2,24845	2,24742	2,23022	2,22350
d(Ce Pr Y-O2)	2,27720	2,26822	2,25172	2,24742	2,24155
Rp	2,95	15,2	2,44	14,2	2,67
Rwp	4,38	19,8	3,35	18,3	3,64
Rexp	3,09	13,24	2,91	15,00	2,95
χ ²	2,01	2,23	1,33	1,49	1,52
Rb	6,28	9,85	5,48	9,88	7,41
Rf	12,7	9,67	11,9	7,63	20,7

Los parámetros de red, el volumen de celdilla y las distancias interatómicas muestran un descenso gradual según aumenta x , dato que concuerda con la superposición de difractogramas realizado en la figura 4.3. Con esto, todas las muestras poseen una fase única con una estructura ortorrómbica G.E 62, $Pbnm$.

En la figura 4.10.a se muestran los parámetros de red normalizados ($a/\sqrt{2} \approx b/\sqrt{2} \approx c/2$), así como el volumen de la celdilla en la figura 4.10.b. En la *Serie 1* la variación es lineal ajustándose a la *Ley de Vegard* [4.10].

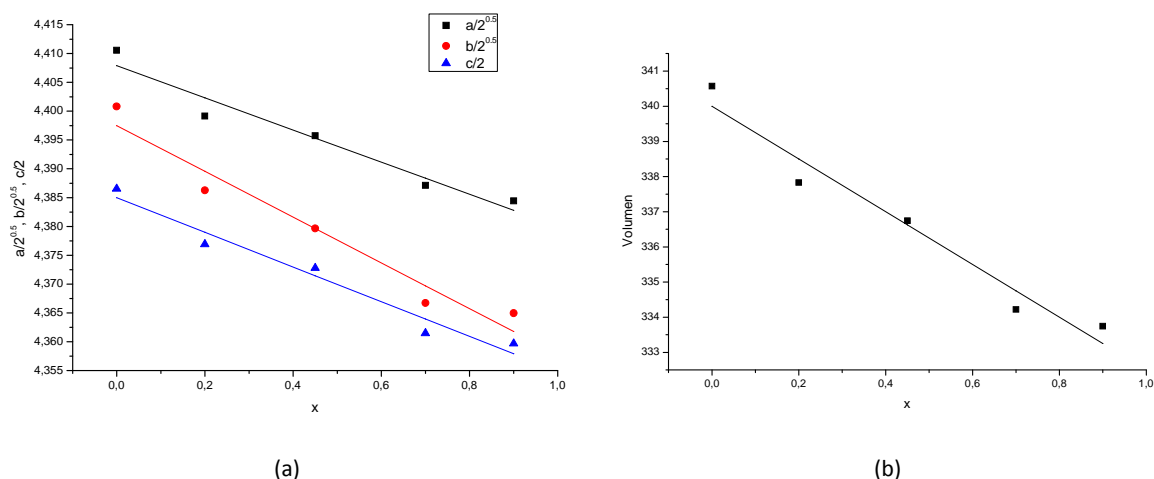


Figura 4.10. (a) Parámetros de red normalizados [Å] y (b) volumen real [Å³] de la Serie 1

Cabe destacar que los valores de Rwp que se observan en la tabla 4.5 presentan valores bastante irregulares. Dicho factor de acuerdo tiene que ver con el perfil de ajuste. Por tanto, dichas diferencias, se asocian principalmente con el hecho de que los refinamientos de las muestras BCP02Y01 y BCP07Y01 se han realizado utilizando difractogramas de menor resolución.

- Serie 2: $BaCe_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_3$

Un análisis similar al anterior se puede realizar en la *Serie 2*. En las figuras 4.11 a la 4.15 se muestran las gráficas del *refinamiento de Rietveld* a través del patrón observado (rojo), el calculado (negro), la resta de ambas (azul) y las posiciones de Bragg (verde). Al igual que en la serie anterior existe una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

Cabe señalar que en las muestras BCP02Y02 y BCP06Y02 se realizaron los experimentos de *DRX* con un menor tiempo de montaje y en un espectro angular menor, lo que aporta mayor incertidumbre al refinamiento, si bien es cierto que sigue existiendo un buen acuerdo entre calculados y observables.

BaCe08Pr00Y02O3 CELL: 6.22843 8.74175 6.23000 90.0000 90.9002 90.0000 SPGR: I 2/m

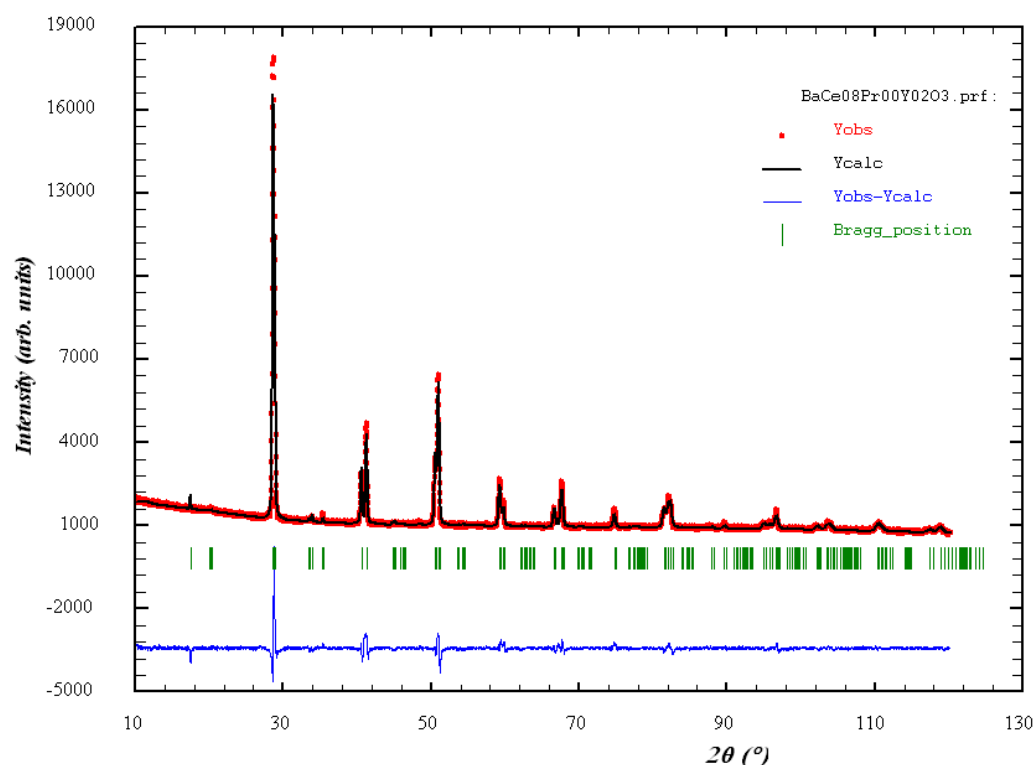


Figura 4.11. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP00Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe06Pr02Y02O3 CELL: 6.19609 6.18936 8.73420 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

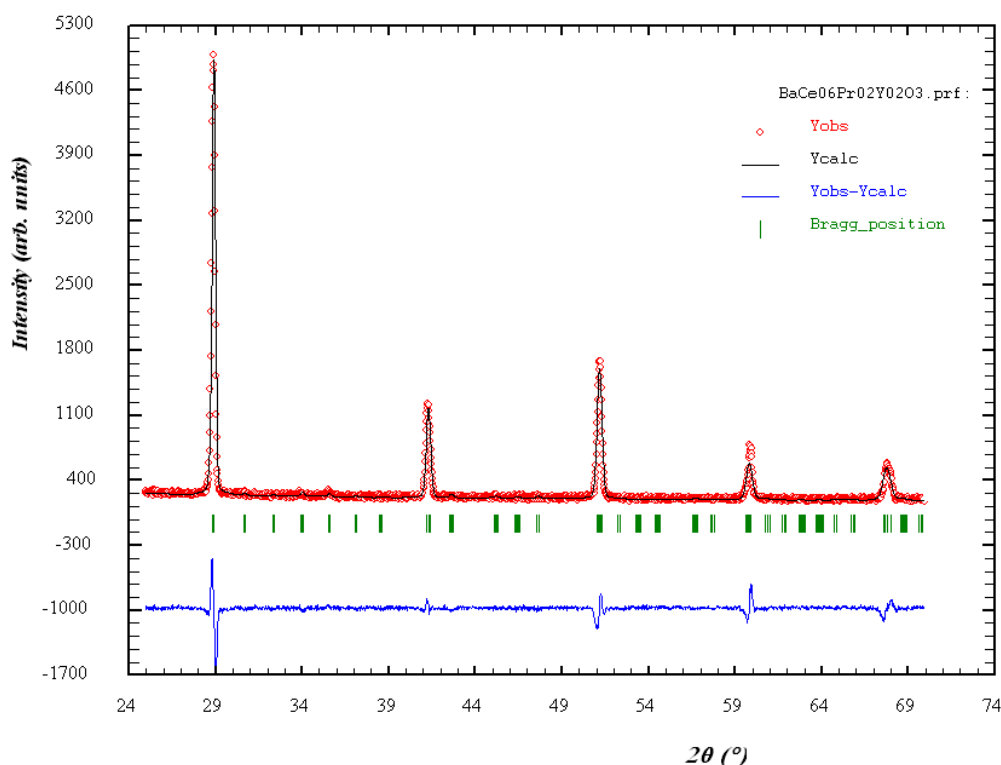


Figura 4.12. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP02Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe00Pr08Y02O3 CELL: 6.18239 6.15788 8.69609 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

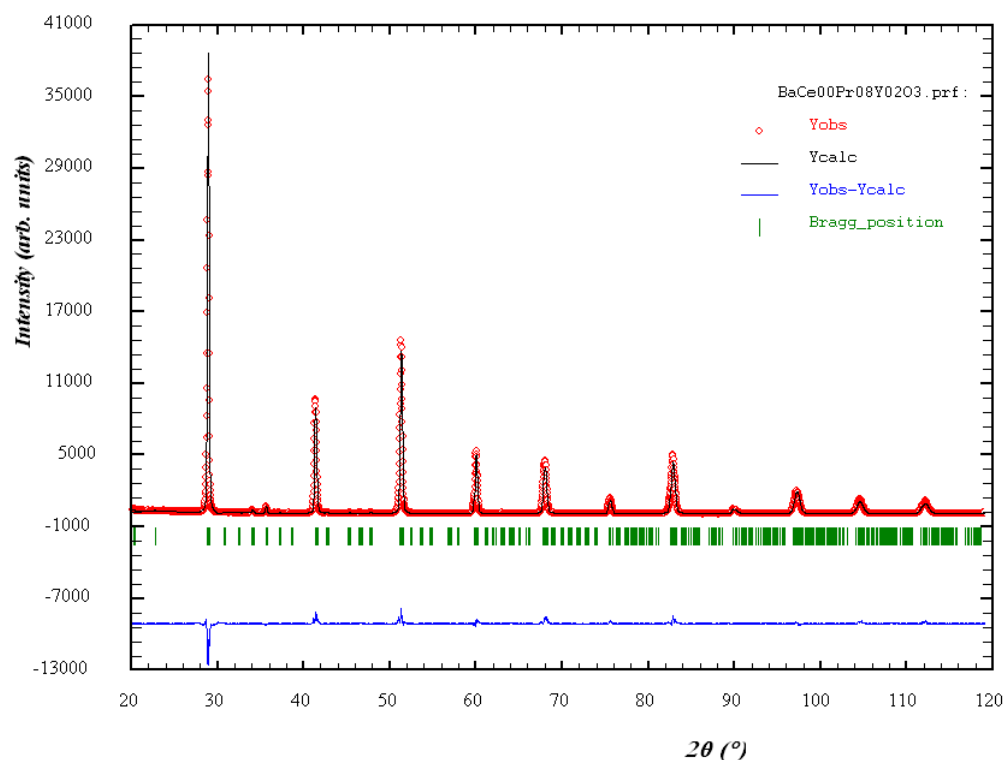


Figura 4.13. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP04Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe02Pr06Y02O3 CELL: 6.18866 6.17810 8.72219 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

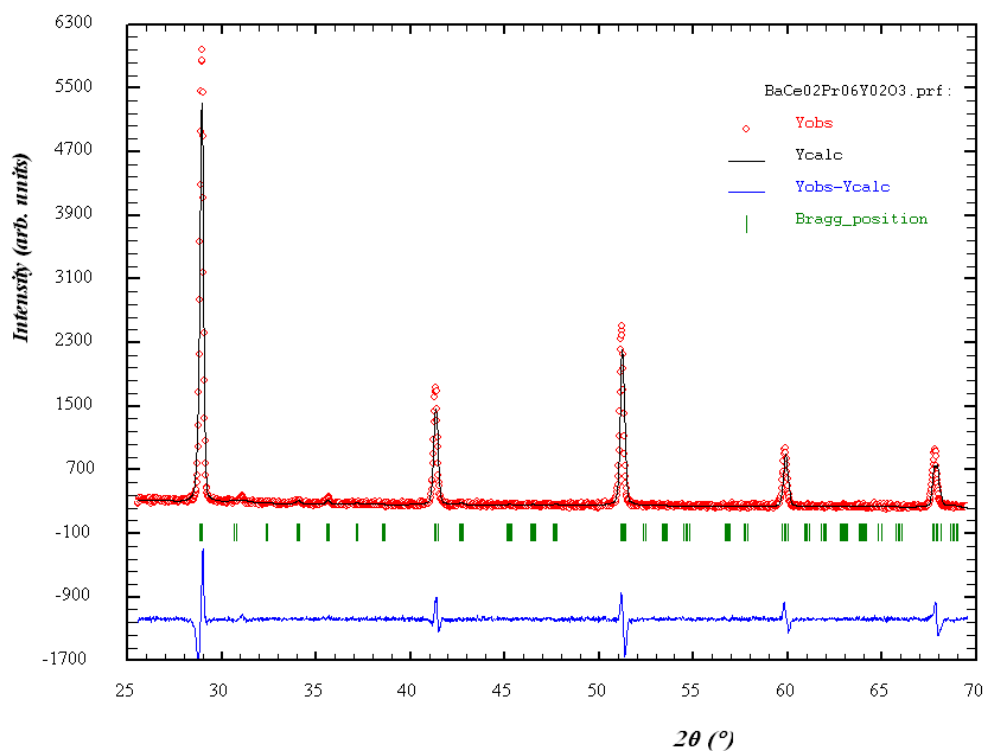


Figura 4.14. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP06Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

BaCe00Pr08Y02O3 CELL: 6.18239 6.15788 8.69609 90.0000 90.0000 90.0000 SPGR: P B N M

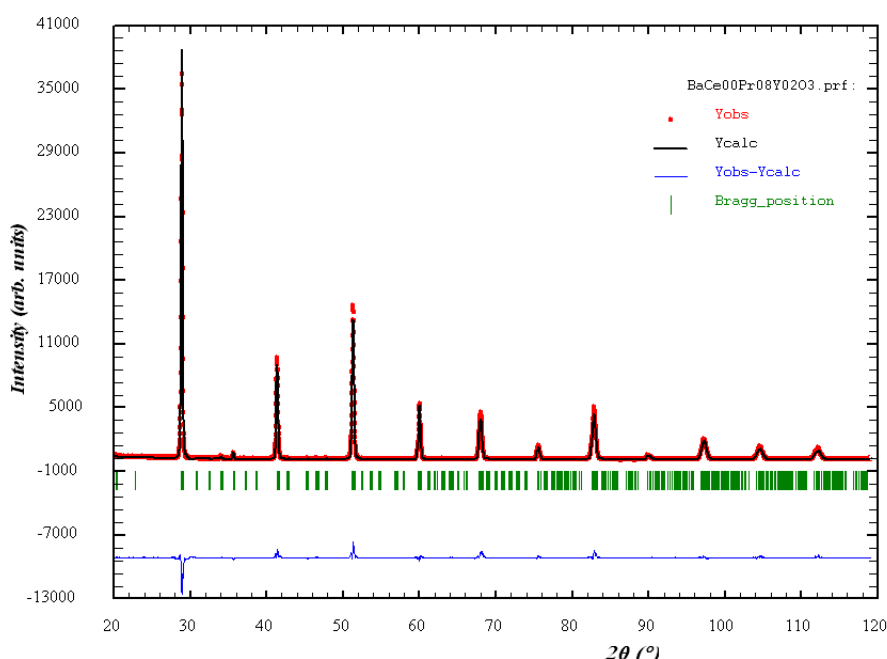


Figura 4.15. Difractograma de Rayos-X de la muestra BCP08Y02. Los datos observados se representan mediante puntos (rojo), las reflexiones calculadas mediante línea en negro, las reflexiones de Bragg mediante líneas verticales (verde) y la diferencia entre los datos experimentales y los calculados mediante línea en azul en la parte inferior.

En la tabla 4.6, al igual que para la *Serie 1*, se encuentran los valores obtenidos del ajuste, indicando parámetros de red, volumen de la celdilla, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O y los factores de bondad del ajuste. En esta serie también se añade el ángulo β asociado a la estructura monoclinica de la muestra BCP00Y02.

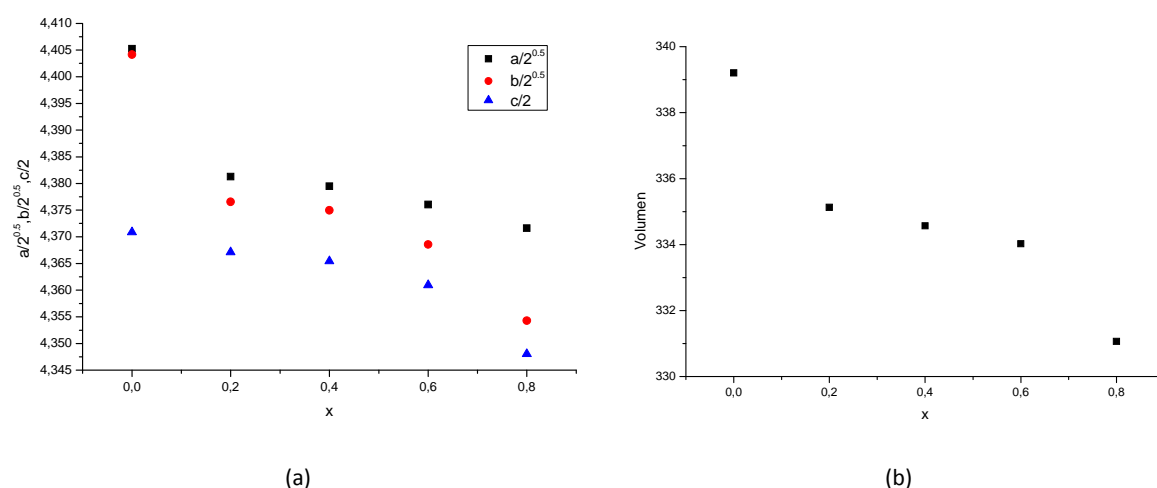
En esta serie también los factores de bondad del ajuste son adecuados. Asimismo, los parámetros de red, volumen de celdilla y distancias interatómicas muestran un descenso gradual según aumenta x , de acuerdo con el menor radio del Pr^{4+} respecto al del Ce^{4+} .

Todas las muestras, excepto la BCP00Y02, resultan ser fase única con una estructura ortorrómbica G.E. 62, $Pbnm$. Se ha buscado en la literatura información adicional para intentar conocer cuales han sido algunas de las propuestas estructurales de esta composición, tras lo cual se ha descubierto que podría presentar una estructura monoclinica G.E. 12, $I2/m$ [4.9]. Aunque en este proyecto se haya refinado como si se tratase de un compuesto con una fase única, hay estudios que proponen la coexistencia de esta fase $I2/m$ en un 86% con otra fase minoritaria de estructura romboédrica G.E. 162, $R\bar{3}c$ en un 14% [4.9]. Esta pérdida de simetría en la estructura provoca que los parámetros, y por ende, el volumen, pierda la linealidad para la composición BCP00Y02, ya que los parámetros de red a y b tienen unos valores mucho mayores comparados con lo que se podía suponer del resto de la serie.

En la figura 4.16 se muestran los parámetros de red normalizados ($a/\sqrt{2} \approx b/\sqrt{2} \approx c/2$), así como el volumen de la celda unidad. La *Serie 2* se adapta a lo esperado por la *Ley de Vegard* [4.10] en las muestras con una misma estructura, aunque con una menor linealidad que la *Serie 1*. Parece que este aumento de cantidad dopante (del 10 de la otra serie al 20%) vuelve la serie más irregular de lo esperado con el proceso experimental llevado a cabo.

Tabla 4.6. Parámetros de red [Å], ángulo entre aristas de la celdilla distintos de 90° [°], volumen [Å³] de la celdilla, posiciones atómicas, distancias interatómicas B-O [Å] y factores de bondad del ajuste de la Serie 2

	x				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
a	6,227(3)	6,196(6)	6,1936(7)	6,188(2)	6,1824(3)
b	6,230(3)	6,189(3)	6,1870(7)	6,178(2)	6,1579(4)
c	8,741(2)	8,733(3)	8,7308(6)	8,722(2)	8,6961(5)
β	90,900(2)	-	-	-	-
Volumen	339,21	334,96	334,57	334,47	331,06
Ba (x)	0,730(1)	-0,009(3)	-0,008(4)	-0,006(1)	-0,0057(5)
Ba (y)	0,252(1)	0,520(2)	0,5182(7)	0,514(3)	0,5096(4)
O1 (x)	0,22(1)	0,05(5)	0,05(1)	0,04(5)	0,038(9)
O1 (y)	0,186(7)	1,02(3)	0,999(9)	0,98(9)	0,982(9)
O2 (x)	-	0,28(2)	0,28(1)	0,27(4)	0,271(5)
O2 (y)	-	0,789(1)	0,786(8)	0,78(3)	0,774(5)
O2 (z)	0,364(7)	0,058(8)	0,059(3)	0,057(7)	0,053(2)
O3 (z)	0,311(5)	-	-	-	-
d(Ce Pr Y-O1)	2,22455	2,21679	2,20738	2,20171	2,18947
d(Ce Pr Y-O2)	-	2,24583	2,24374	2,23635	2,22720
d(Ce Pr Y-O2)	2,4055	2,29599	2,29274	2,28051	2,25350
d(Ce Pr Y-O3)	2,284	-	-	-	-
Rp	3,67	6,92	4,54	6,92	8,44
Rwp	5,82	10,3	6,87	11,5	10,5
Rexp	2,88	6,06	3,88	5,52	4,85
χ ²	4,08	2,90	3,14	4,33	4,66
Rb	7,93	9,98	9,82	9,72	8,56
Rf	11,1	13,5	14,1	16,5	8,04

**Figura 4.16.** (a) Parámetros de red normalizados [Å] y (b) volumen real [Å³] de la Serie 2

A modo de resumen de la caracterización de las muestras por DRX se puede decir que:

- La inclusión de praseodimio disminuye los parámetros de red, de acuerdo con el menor radio iónico del Pr⁴⁺ respecto al del Ce⁴⁺.
- Al aumentar el porcentaje de itrio disminuye el volumen de la celda, a pesar de que el Y³⁺ presente un mayor radio iónico. Esto se tiene que interpretar como si la posible expansión de la celda asociada al mayor radio se compensara con la presencia de vacantes.

4.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Con objeto de evaluar la homogeneidad de las muestras a nivel composicional así como analizar la microestructura de las diferentes muestras preparadas, éstas se analizarán mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis por Rayos-X. Las muestras se recubrieron con oro para facilitar la observación de las superficies de las muestras.

En este apartado se muestran las micrografías de superficie obtenidas en el SEM una vez preparadas para su análisis (figura 4.17), las cuales se muestran a continuación:



Figura 4.17. Imagen de las pastillas preparadas para su utilización en el microscópio

En la figura 4.18 se muestra una comparativa de la *Serie 1* de micrografías de electrones secundarios, *SE*, (izquierda) y retrodispersados, *BSE*, (derecha) a 1000 aumentos. Estas muestras tuvieron un proceso previo a la sinterización de un *CIP* y antes de la visualización en el microscópio fueron pulidas lo que provoca que no se observen con claridad bordes de grano en las imágenes.

Tanto en las imágenes obtenidas por *BSE* como en las de *SE*, se observan zonas planas asociadas al pulido superficial y zonas con relieve que están asociadas probablemente a que se han arrancado granos durante el pulido.

El contraste negro observado en las imágenes *BSE* se deben al mismo motivo que el contraste oscuro detectado en el *SE*, y está asociado principalmente a la presencia de poros. Si

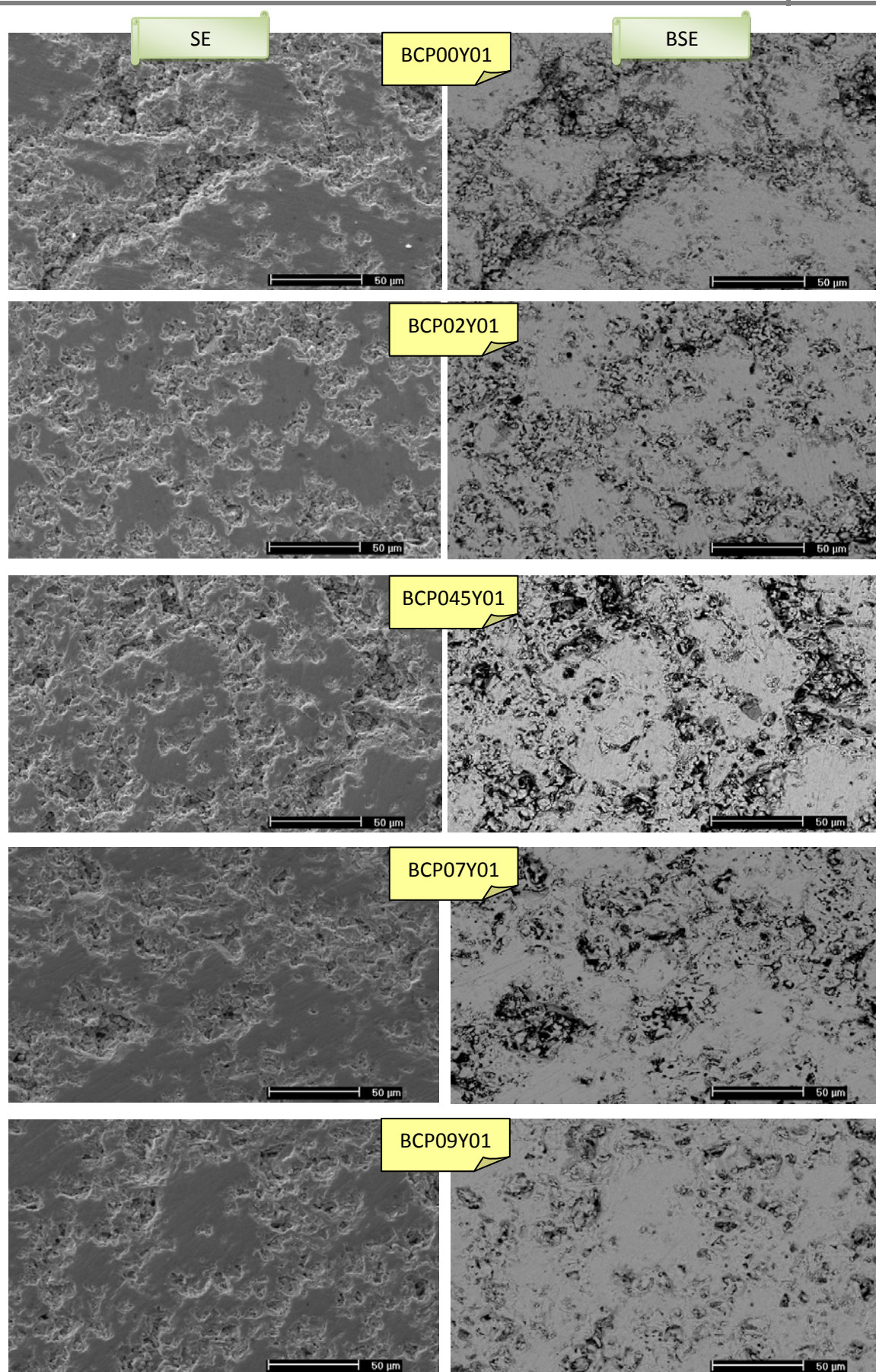


Figura 4.18. Micrografía electrónica de barrio de la Serie 1 obtenidas a 1000 aumentos con los detectores de electrones secundarios (SE) (izquierda) y retrodispersados (BSE) (derecha)

bien es cierto que también existen otros pequeños contrastes debidos a pequeñas impurezas, las cuales serán analizadas posteriormente en el microanálisis de *EDS*.

En todos los casos destaca la homogeneidad composicional de todas las muestras preparadas.

En la figura 4.19 se presentan las micrografías electrónicas de barrido obtenidas en el detector de *SE* a 1000 aumentos de la *Serie 2*. En ellas se observa como el tamaño de grano aumenta a medida que aumenta el porcentaje de praseodimio a lo largo de la serie mientras que la porosidad sufre cambios poco significativos.

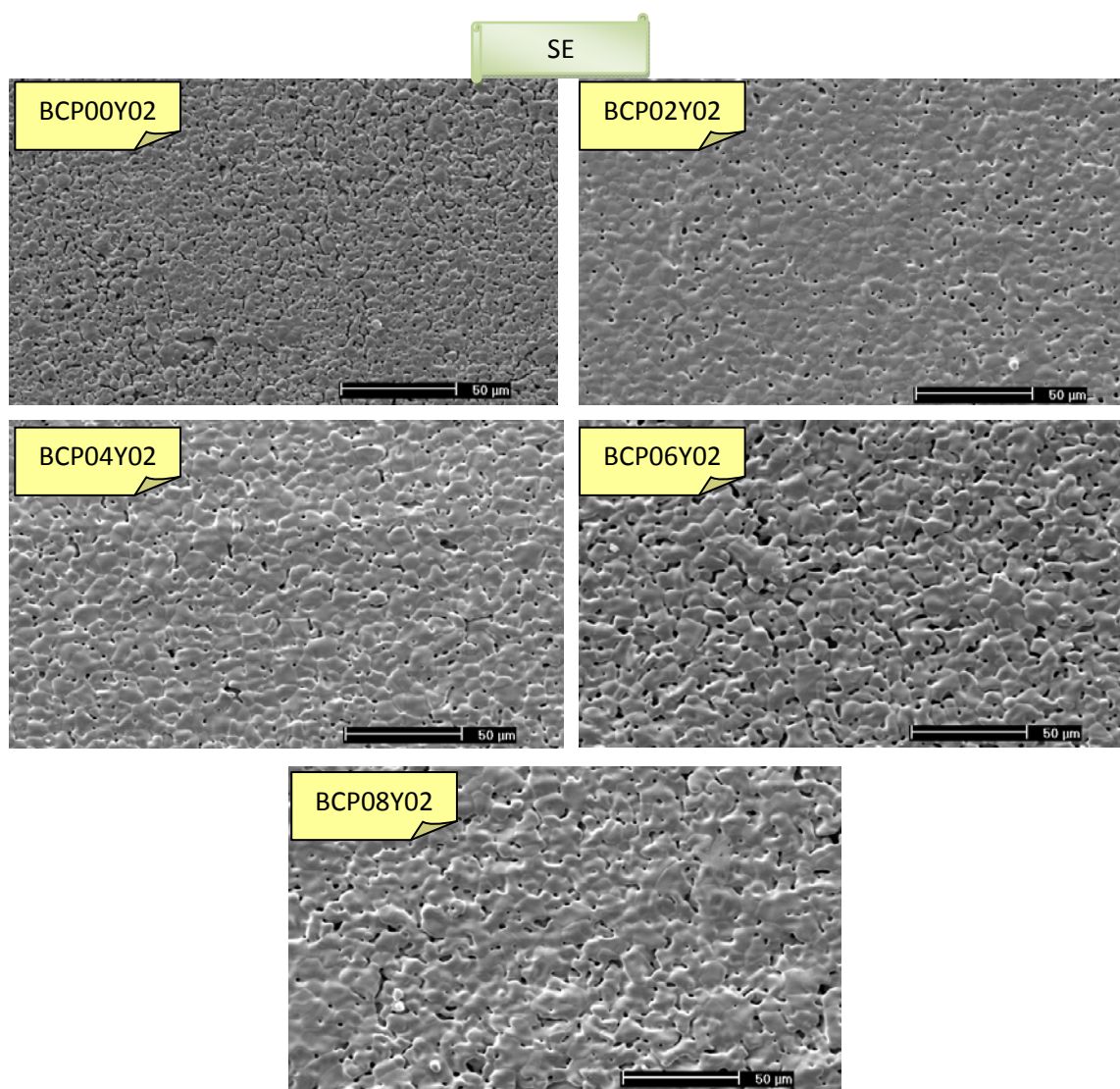


Figura 4.19. Micrografía electrónica de barrido de la *Serie 2* obtenidas a 1000 aumentos con el detector de electrones secundarios (*SE*)

Por último, en la figura 4.20 se presenta una comparativa de la *Serie 2* de micrografías de electrones secundarios, *SE*, (izquierda) y retrodispersados, *BSE*, (derecha) a mayores aumentos (15000 aumentos, excepto la muestra BCP00Y02 que es a 20000). Como en la figura anterior, se observa un aumento del tamaño de grano a medida que aumenta el porcentaje de praseodimio en la serie, pasando de aproximadamente $2\mu\text{m}$ en $x = 0$ a $10\mu\text{m}$ en $x = 0,8$.

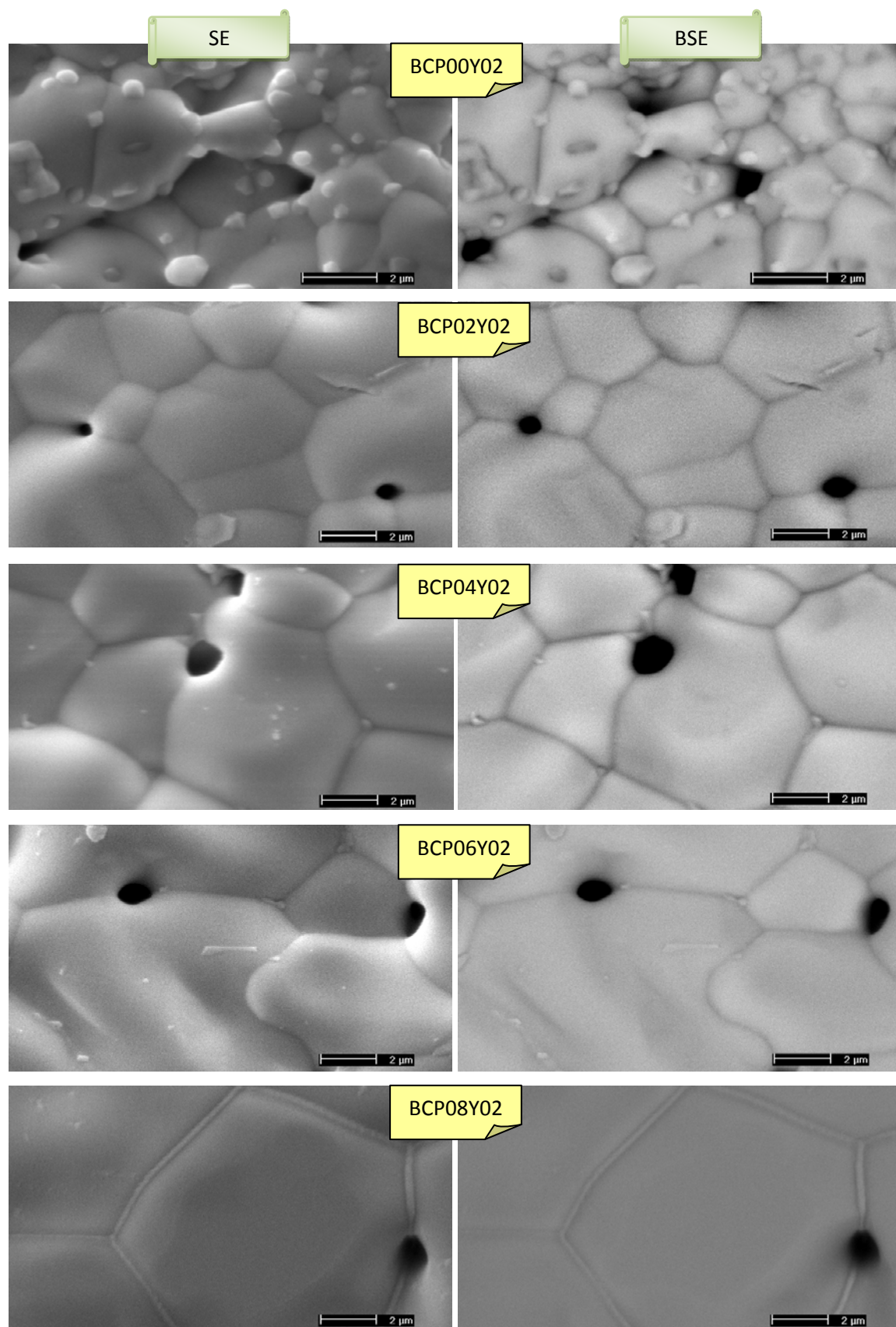


Figura 4.20. Micrografía electrónica de barrio de la Serie 1 obtenidas a 15000 aumentos con los detectores de electrones secundarios (SE) (izquierda) y retrodispersados (BSE) (derecha). La muestra BCP00Y01 se obtuvo a 20000 aumentos

El análisis composicional por *EDS* (analizado en mayor profundidad más adelante) en diferentes granos mostró que, de carácter general, los granos en todas las muestras no presentan variaciones de concentración y son homogéneos al igual que su escala de grises en las imágenes de la figura 4.20. En las muestras BCP04Y02 y BCP06Y02 se observan unas pequeñas impurezas superficiales debidas a que no se realizó un lijado superficial previo a la realización del *SEM*.

En la composición BCP00Y02 se observan dos morfologías, ya que se observan dos tipos de granos (granos grandes y pequeños). Respecto a su composición, atendiendo a los contrastes parece haber pocas variaciones, aunque se analizarán más adelante en el microanálisis de *EDS*.

En la muestra BCP08Y02 el borde de grano es diferente al del resto de la serie, se dibuja en él una especie de cordón de soldadura. A pesar de haber realizado análisis de esta zona, debido a la interacción de volumen, es difícil saber la composición de la misma.

Microanálisis *EDS*

Se realizaron análisis semicuantitativos de las muestras y fases encontradas mediante *EDS*, lo que permite estimar de las mismas la estequiometría y *SEM*.

En la figura 4.21 se presenta una imagen de la muestra BCPY09Y01 (*Serie 1*) obtenida con el detector *BSE* en la que se muestra dos contrastes claramente diferenciados, uno, mayoritario de color más intenso y otro de contraste oscuro. El análisis de la zona oscura reveló un alto contenido en Si que se atribuye a restos de SiC procedentes de la lija utilizada en el pulido. La zona mayoritaria corresponde a la fase objeto de estudio.

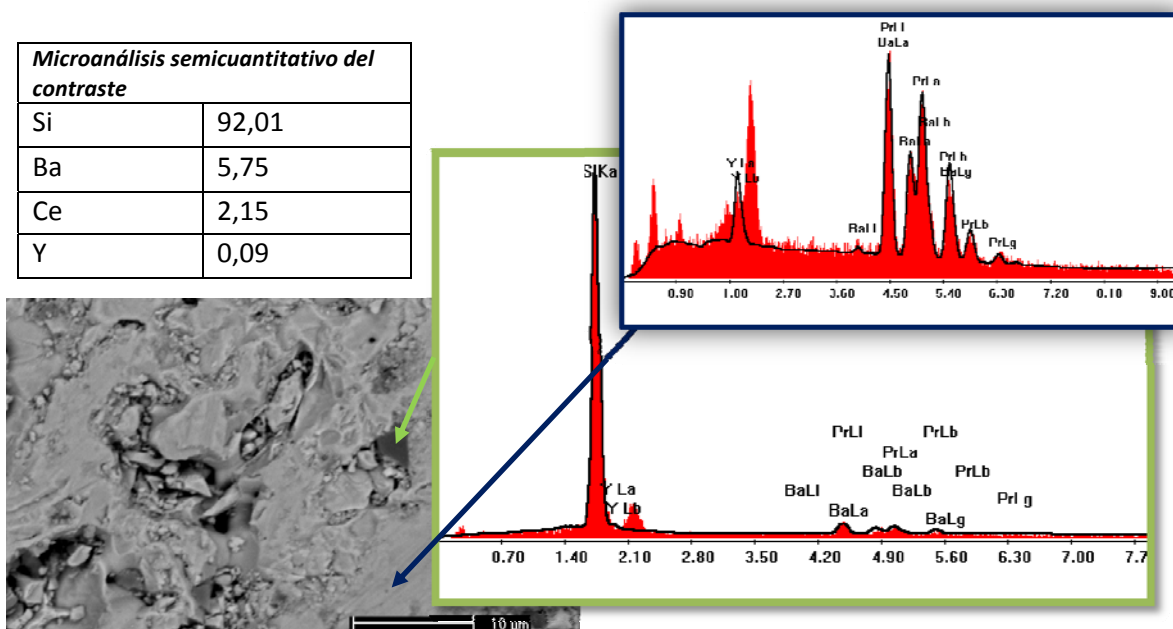


Figura 4.21. Micrografía electrónica de barrio de la muestra BCPY09Y01 obtenida a 5000 aumentos con el detector de electrones retrodispersados (*BSE*). Se añaden microanálisis *EDS* de la zona homogénea y de la impureza (más oscura)

En la figura 4.22, se muestra el resultado del microanálisis de la muestra de la *Serie 2* con un valor de $x = 0$, $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, se observan pequeñas esferas de distinta intensidad a través de las imágenes obtenidas mediante el detector por el *BSE*, lo que indica una diferente composición con el resto del material. Al realizar un microanálisis semicuantitativo *EDS*, se observa que estos

pequeños precipitados están compuestas por itrio, lo cual indica que, al emplear como elemento dopante itrio en un 20% en el ceriato de bario, el cerio no permite la inclusión de todo el itrio en la estructura.

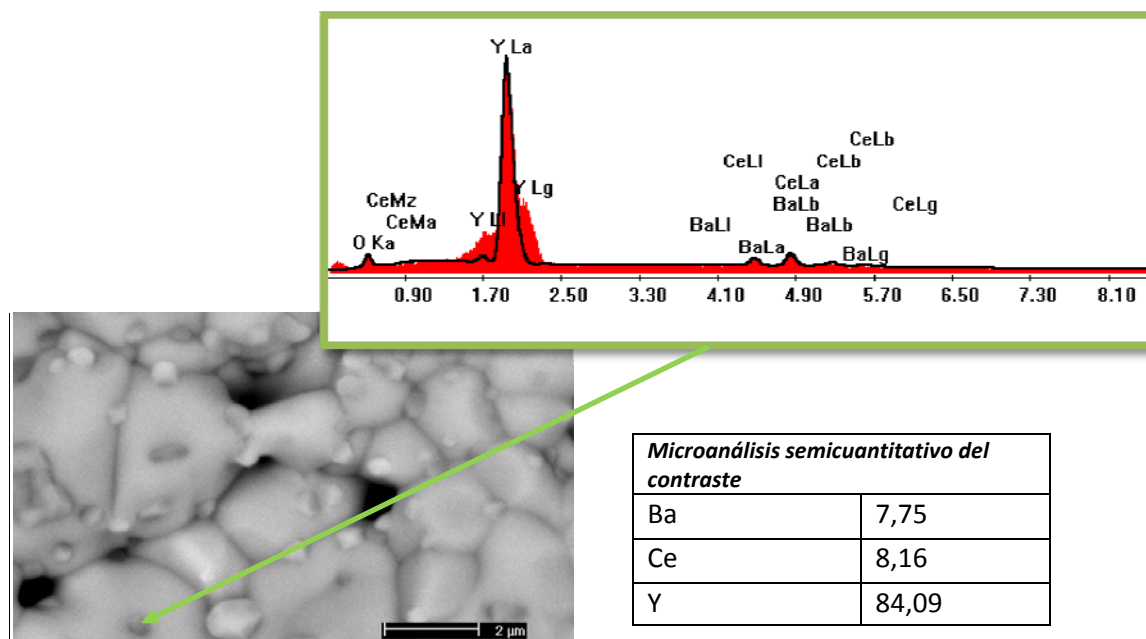


Figura 4.22. Micrografía electrónica de barrio de la muestra BCP00Y02 obtenida a 20000 aumentos con el detector de electrones retrodispersados (BSE). Se añade un microanálisis EDS de uno de los contrastes

El resto de microanálisis están de acuerdo con la composición esperada y confirman la homogeneidad de las muestras. El pico más intenso en torno al itrio sin identificar está asociado al oro, utilizado en el recubrimiento metálico empleado para mejorar la observación de las muestras (figura 4.17).

Por otra parte, se ha realizado un muestreo de puntos en cada composición para realizar un análisis semicuantitativo composicional del porcentaje atómico que se encuentra en cada una de las muestras, para así conocer si obtenemos una estequiometría semejante a la teórica. Se han comprobado los porcentajes sin tener en cuenta el oxígeno, ya que esta técnica no proporciona datos fiables respecto al oxígeno al ser un elemento ligero [4.11]. Los datos se muestran en forma de tabla (tabla 4.7) y figura (figura 4.23). En ambas se muestran los valores experimentales frente a los teóricos (en la figura los valores teóricos son representados mediante rectas).

En estas representaciones se observan las tendencias que eran de esperar:

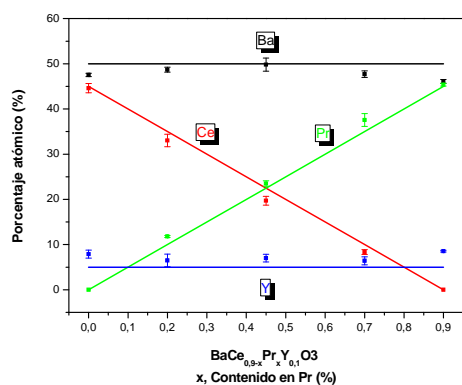
- Bario, itrio y oxígeno constantes.
- Cerio decreciente.
- Praseodimio creciente.

Si realizamos una comparativa de los resultados de las series, se observan datos muy cercanos a los teóricos, siendo la relación A – B prácticamente 1 a 1 (Ba = 50%) y la proporción de los átomos en posición B muy próxima a la esperada como se observa ante las pocas desviaciones respecto a sus valores teóricos.

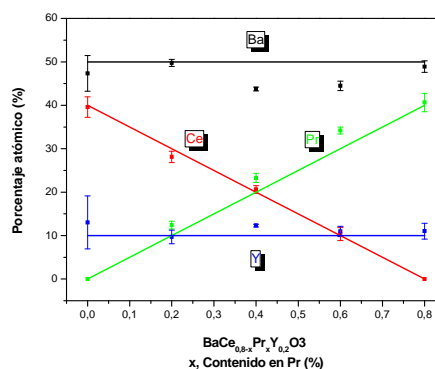
Tabla 4.7. Análisis semicuantitativo del porcentaje atómico promedio y teórico de la Serie 1 y de la Serie 2

Serie 1		Experimental				Teórico			
x		Ba	Ce	Pr	Y	Ba	Ce	Pr	Y
0		47,5	44,6	0	7,9	50	45	0	5
0,2		48,7	33,0	11,8	6,5	50	35	10	5
0,45		49,8	19,7	23,5	7,0	50	22,5	22,5	5
0,7		47,7	8,3	37,6	6,4	50	10	35	5
0,9		46,1	0	45,4	8,5	50	0	45	5

Serie 2		Experimental				Teórico			
x		Ba	Ce	Pr	Y	Ba	Ce	Pr	Y
0		47,4	39,6	0	13,0	50	40	0	10
0,2		49,8	28,1	12,4	9,7	50	30	10	10
0,4		43,8	20,6	23,3	12,3	50	20	20	10
0,6		44,5	10,4	34,2	11,0	50	10	30	10
0,8		48,9	0	40,7	11,0	50	0	40	10



(a)



(b)

Figura 4.23. (a) Serie 1: Porcentaje atómico de cada elemento de la composición. (b) Serie 2: Porcentaje atómico de cada elemento de la composición. Las rectas representan los valores teóricos.

En ambas series se observa deficiencias de bario y cerio y un ligero aumento de praseodimio e itrio. Esto implica que hay pérdidas de Ba y Ce debido a las altas temperaturas y prolongados tiempos de sinterización [4.12], aunque estas diferencias también pueden estar debidas al error experimental.

Estas pruebas confirman un buen ajuste entre las composiciones nominales y las experimentales conservándose la estequiometría a lo largo del proceso, por lo que el método experimental empleado en este trabajo es adecuado para la formación de los compuestos a excepción de la muestra BCP00Y02 que muestra precipitados de itrio.

4.3. SINTERIZACIÓN

En la tabla 4.8 se presentan las densidades de las pastillas obtenidas después de tratarlas a 1500°C durante 4 horas.

Tabla 4.8. Densidades teóricas (g/cm^3), experimentales (g/cm^3) (izquierda) y densidades relativas (%) (derecha) halladas por el método geométrico

Serie 1:					x						
$BaCe_{0,9-x}Pr_xY_{0,1}$		0		0,2		0,45		0,7		0,9	
$\rho_{teórica}$		6,25		6,30		6,33		6,38		6,39	
	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	
1500°C (CIP)		4,58	73,2	4,69	74,5	4,77	75,5	4,98	78,2	5,19	81,3
1500°C		4,36	69,7	4,65	73,8	4,70	74,3	4,79	75,2	5,13	80,4
1400°C		4,21	67,4	4,30	68,3	4,48	70,8	4,57	71,7	4,70	73,6
1300°C		4,07	65,1	4,20	66,7	4,43	70,0	4,53	71,1	4,67	73,1
Serie 2:					X						
$BaCe_{0,8-x}Pr_xY_{0,2}$		0		0,2		0,4		0,6		0,8	
$\rho_{teórica}$		6,17		6,29		6,26		6,28		6,34	
	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	ρ_{exp}	%	
1500°C (+24h)		4,57	74,0	4,45	71,2	4,74	75,7	4,77	75,9	4,86	76,7
1500°C		4,55	73,7	4,35	69,6	4,66	74,3	4,68	74,4	4,78	75,5
1400°C		4,16	67,4	4,01	64,1	4,05	64,6	4,34	69,0	4,49	70,8

En la figura 4.24 se muestran las densidades teóricas y relativas de la *Serie 1* (izquierda) y de la *Serie 2* (derecha) a la temperatura de sinterización de 1500°C.

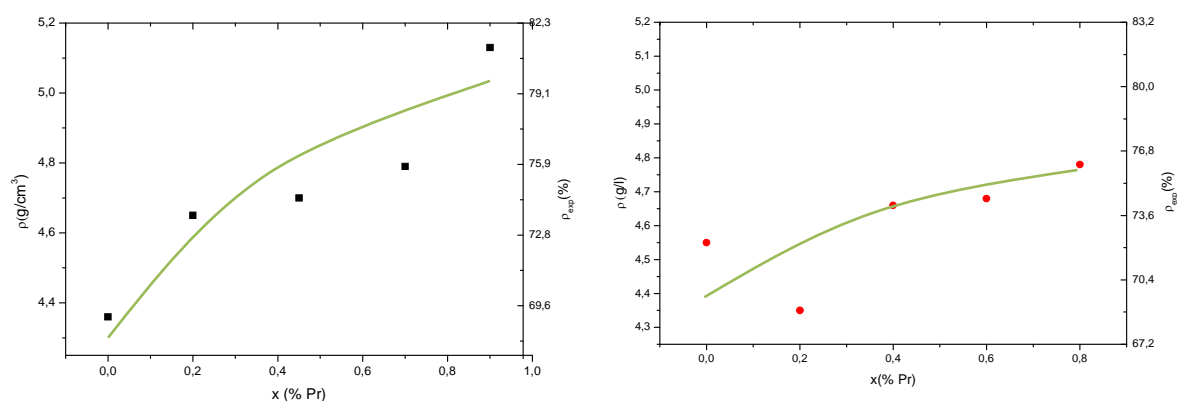


Figura 4.24. Gráfica de la densidad en g/cm^3 y en % relativo frente a la composición (x) de la Serie 1 (izquierda) y de la Serie 2 (derecha) a $T=1500^\circ\text{C}$

Se observa que en ambas series aumenta la densidad con el contenido en praseodimio. La variación es prácticamente lineal dentro de los errores experimentales, excepto en el caso de BCP02Y02.

Otros estudios de sinterización complementarios que se han realizado y cuyos resultados se reflejan en la tabla 4.8 son:

- En la *Serie 1*, se puede comparar la diferencia entre añadir un paso de compactación isostática en frío (CIP) tras la compactación uniaxial y previo al tratamiento térmico de sinterización. Aunque como se comentó anteriormente, se necesitarían bastantes más datos para obtener conclusiones más precisas en cuanto la densidad, si parece cierto que añadir este paso previo mejora la densidad del compuesto.
- En la *Serie 2*, resulta interesante enfrenar los valores obtenidos en dos series con una sinterización de 1500°C con otra en la cual antes de la sinterización se la sometió a otro

proceso de calcinación de 24 horas. Se demuestra, como era de esperar, que sucesivos procesos de molturación y calcinación a alta temperatura mejoran los procesos de síntesis, por lo que aportarán mejores valores de densidad en general, como se produce en este caso [4.13].

Las conclusiones extraídas anteriormente de los valores de densidad por el método geométrico, son aplicables a la densidad teórica: mayores valores que acercan la densidad experimental a la teórica en general en la *Serie 1* y mejor sinterización según aumenta el contenido en prasodimio, aplicando una *CIP* y con una calcinación extra de 24 horas.

Una vez definido estructuralmente ambas series se analizarán sus propiedades eléctricas para conocer la viabilidad como componentes de pilas de combustible.

4.4. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Un importante paso para la caracterización eléctrica de un material es la representación del mismo por medio de un circuito eléctrico equivalente. A través del *diagrama de Nyquist* y la representación gráfica Z'' vs Z' se pueden obtener los diversos circuitos RC relativos a cada proceso.

En la figura 4.25 se analiza el caso de la muestra BCP045Y01 a 45°C. En ella se muestra la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), la admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y el módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f). En la representación compleja de la impedancia se observa un fenómeno completo a frecuencias bajas y en el zoom otro sin completar a frecuencias altas.

Para obtener su representación circuital, en la gráfica con la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z'') se necesitaría:

- La resistencia cuyo valor coincide con la amplitud del arco.
- La frecuencia que da el valor de Z'' máximo.

Con estos valores ya se podría representar el circuito RC, obteniéndose unos valores para el fenómeno a baja frecuencia de:

- $R_1 = 0,12M\Omega$
- $C_1 = 1/2\pi R f_{Z''_{max}} = 1/2 \cdot \pi \cdot 0,12M\Omega \cdot 713,06Hz = 1,86nF$

Y para el de alta frecuencia de:

- $R_2 = 3,19k\Omega$
- $C_2 = 1/2\pi R f_{Z''_{max}} = 1/2 \cdot \pi \cdot 3,19k\Omega \cdot 27,87MHz = 1,79pF$

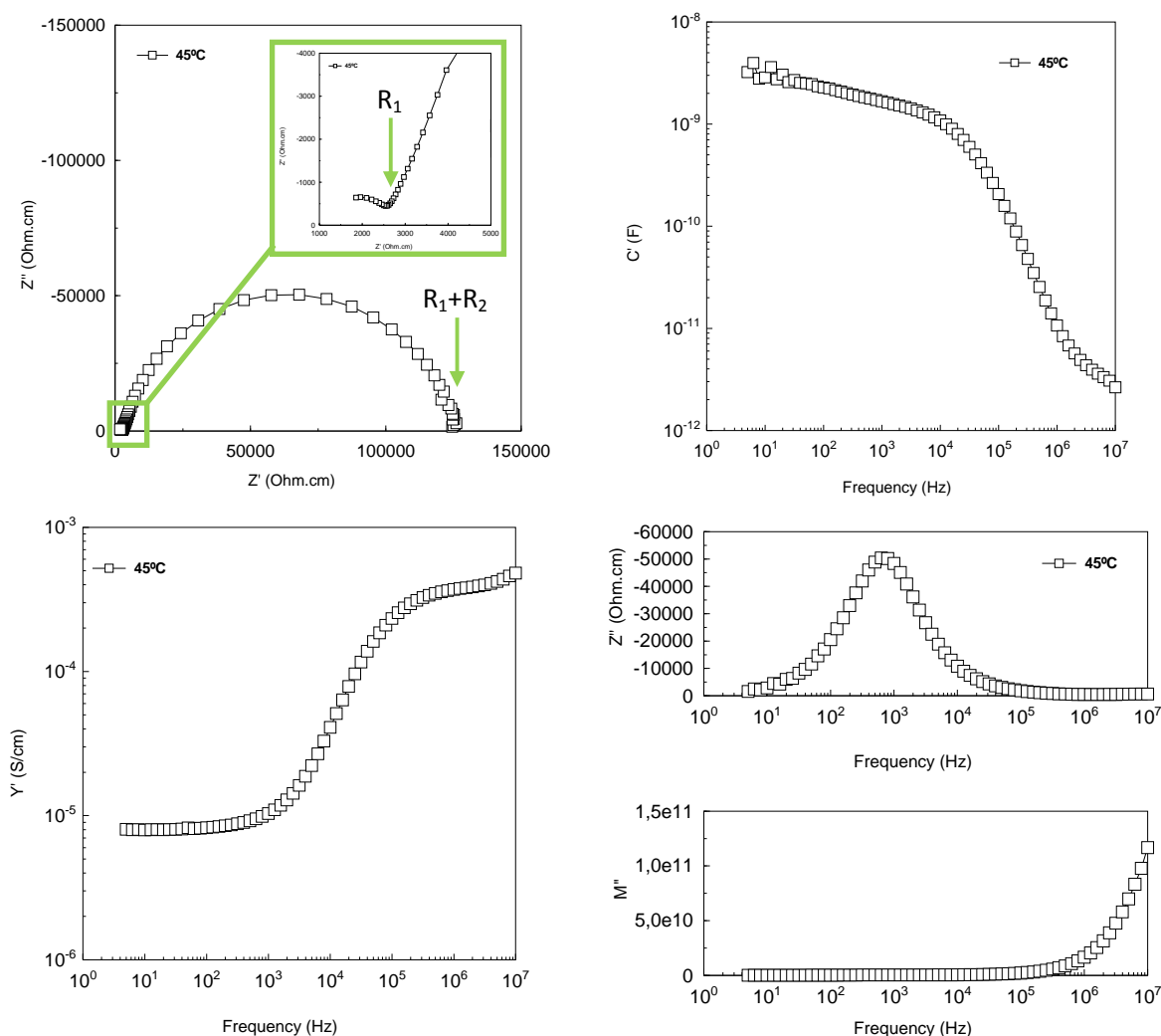


Figura 4.25. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de la muestra BCP045Y01 a temperatura ambiente

El fenómeno analizado a baja frecuencia se corrobora en la representación de la parte imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f) en el máximo existente a $f = 713,06\text{Hz}$, en la representación de la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f) en el 'plateau' a $C' = 1,72\text{nF}$ y en la admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f) en el 'plateau' a $Y' = 8,3 \cdot 10^{-6}\text{S/cm}$.

El fenómeno analizado a alta frecuencia se corrobora en la representación de la parte imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f) en el máximo existente a $f = 27,87\text{MHz}$, en la representación de la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f) en el 'plateau' a $C' = 1,79\text{pF}$ y en la admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f) en el 'plateau' a $Y' = 4 \cdot 10^{-4}\text{S/cm}$. Cabe destacar que aunque la frecuencia sea mayor que la de los barridos de frecuencia (cuyos máximos se encuentran en 10MHz), esto se debe a que el fenómeno se encontraba incompleto y los resultados son una extrapolación de los datos medidos.

Para conocer a qué se debe el fenómeno a bajas frecuencias, se analiza la representación del módulo frente a la frecuencia (M'' vs f). Al no observarse ningún máximo a la frecuencia de $713,06\text{Hz}$ se puede concluir que se debe al borde de grano, dato que se confirma por lo esperado en la tabla 1.8.

En el caso del fenómeno a altas frecuencias, se observa que en la representación del módulo frente a la frecuencia (M'' vs f) comienza a mostrarse lo que será un máximo si se pudiera medir a frecuencias mayores a frecuencias cercanas a la calculada, lo que parece indicar junto a lo que se expone en la tabla 1.8 que se trata de un fenómeno debido al interior de grano (*bulk*).

En la figura 4.26 se expone la representación circuital de los procesos equivalentes RC a cada uno de los fenómenos del material. Esta composición consta de tres partes:

- La debida al fenómeno correspondiente al interior de grano (*bulk*). Representada por R_b y C_b .
- La correspondiente al borde de grano (*grain boundary*). Representada por R_{gb} y C_{gb} .
- La que correspondería, si se pudiese observar en el barrido de frecuencia, al fenómeno ocasionado por el electrodo (el línea discontinua). Representado por R_e y C_e .

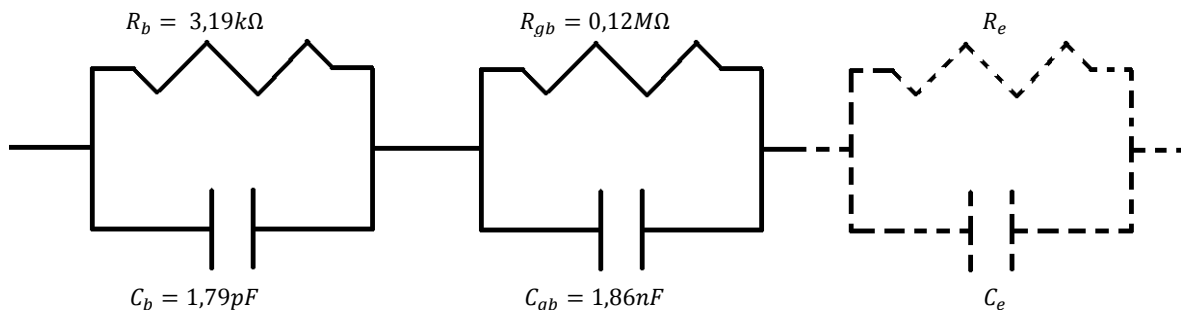


Figura 4.26. Representación circuital del proceso equivalente RC del borde de grano de la muestra BCP045Y01 a 45°C. El primer par RC corresponde al interior de grano ("bulk"), el segundo al interior de grano ("grain boundary") y el tercero, si se observase, al electrodo.

El resto de procesos asociados a la conducción quedarían fuera de la ventana de frecuencias, como se observa en el semicírculo incompleto que se observa en el zoom de la representación compleja de la impedancia, que también se observa que está incompleto en el resto de gráficas al no observarse completamente 'plateau' ni máximos. Será por tanto necesario un barrido de temperatura y frecuencia para contar con una completa caracterización eléctrica del material.

El máximo que se prevé a frecuencias mayores que el del borde de grano en la representación del módulo frente a la frecuencia (M'' vs f) indica que este fenómeno incompleto se debe al interior de grano.

En la figura 4.27 se muestran el mismo tipo de representaciones que en la figura anterior para analizar la influencia del contenido de praseodimio sobre la respuesta de la impedancia a temperatura ambiente de las muestras de la *Serie 1*. En la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z'') se observa una alta disminución de los valores de impedancia, lo que lleva ligado un aumento de la conductividad, como también se observa en la representación de la conductividad frente a la frecuencia (C' vs f).

A pesar de que un aumento de temperatura y del porcentaje de praseodimio aumentan la conductividad, debe tenerse en cuenta que la conductividad protónica a bajas temperaturas se vuelve mixta (protónica/eléctronica) en presencia de praseodimio a medias-altas (a partir de unos 700°C), potenciando este efecto cuanto mayor sea la presencia de praseodimio [4.14].

El aumento de la cantidad de praseodimio desplaza a mayores frecuencias al fenómeno debido al interior de grano como se observa en la representación del módulo frente a la frecuencia (M'' vs f), donde ya en la muestra BCP045Y01 este fenómeno queda fuera de la ventana de frecuencias.

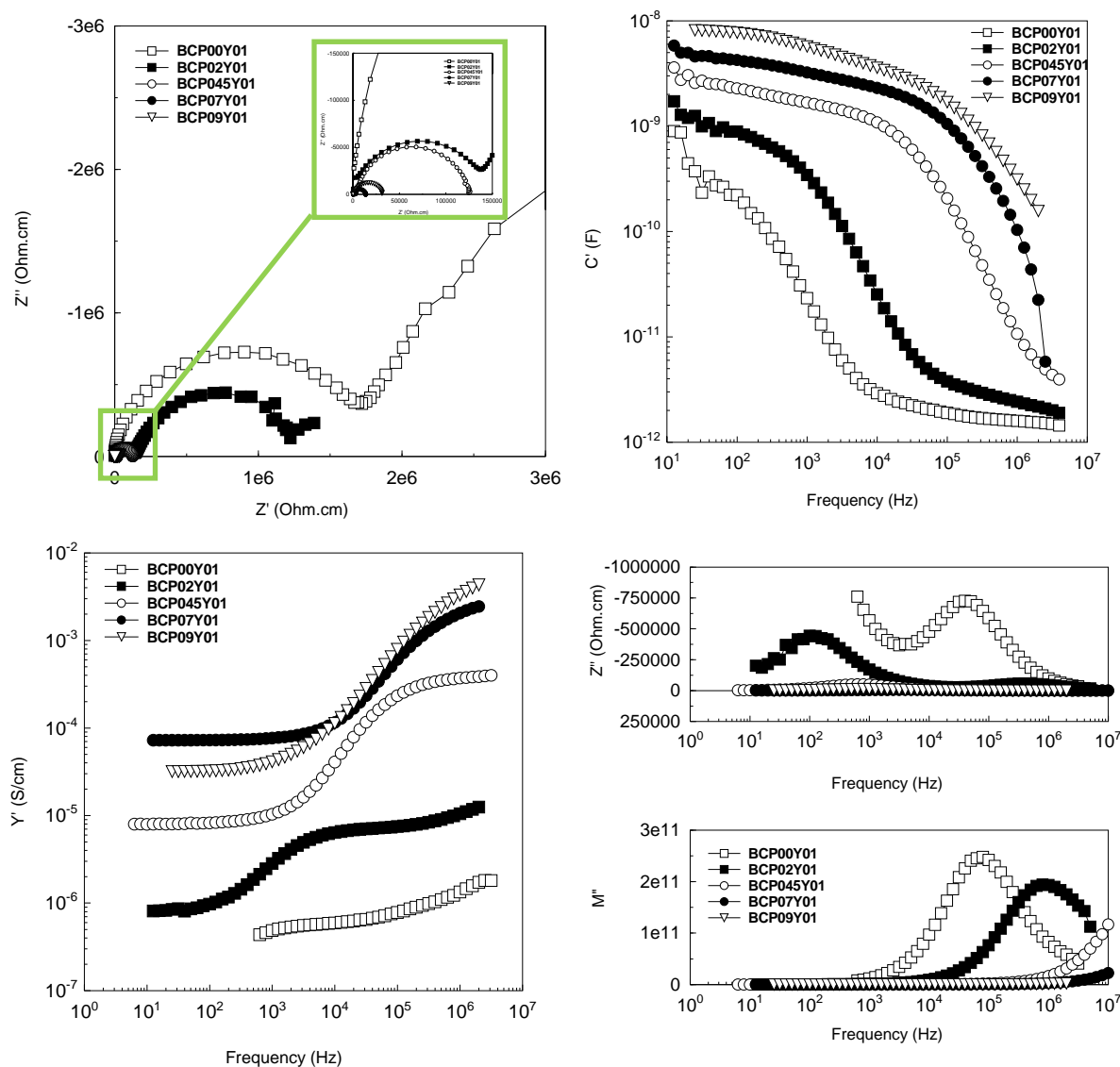


Figura 4.27. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f) parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y de la Serie 1 a temperatura ambiente

En la figura 4.28 se muestra la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), la admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y el módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de las muestras sin praseodimio, BCP00Y01 y BCP00Y02, a temperatura ambiente para analizar la influencia del itrio en la conductividad del material. El único fenómeno que se muestra completamente es el debido al interior de grano como se comprueba en M'' vs f , el cual se da a frecuencias menores al aumentar la cantidad de itrio. La representación compleja de la impedancia (Z' vs Z'') muestra que el aumento del contenido de itrio disminuye la conductividad.

Si bien se conoce que la inclusión de elementos dopantes aumenta la conductividad de los compuestos, el aumento del contenido de itrio del 10 al 20% ya no se logra una mejora de conductividad, por lo que se pueda deducir que existe un valor máximo inferior al 20% de contenido dopante que mejora la conductividad del material.

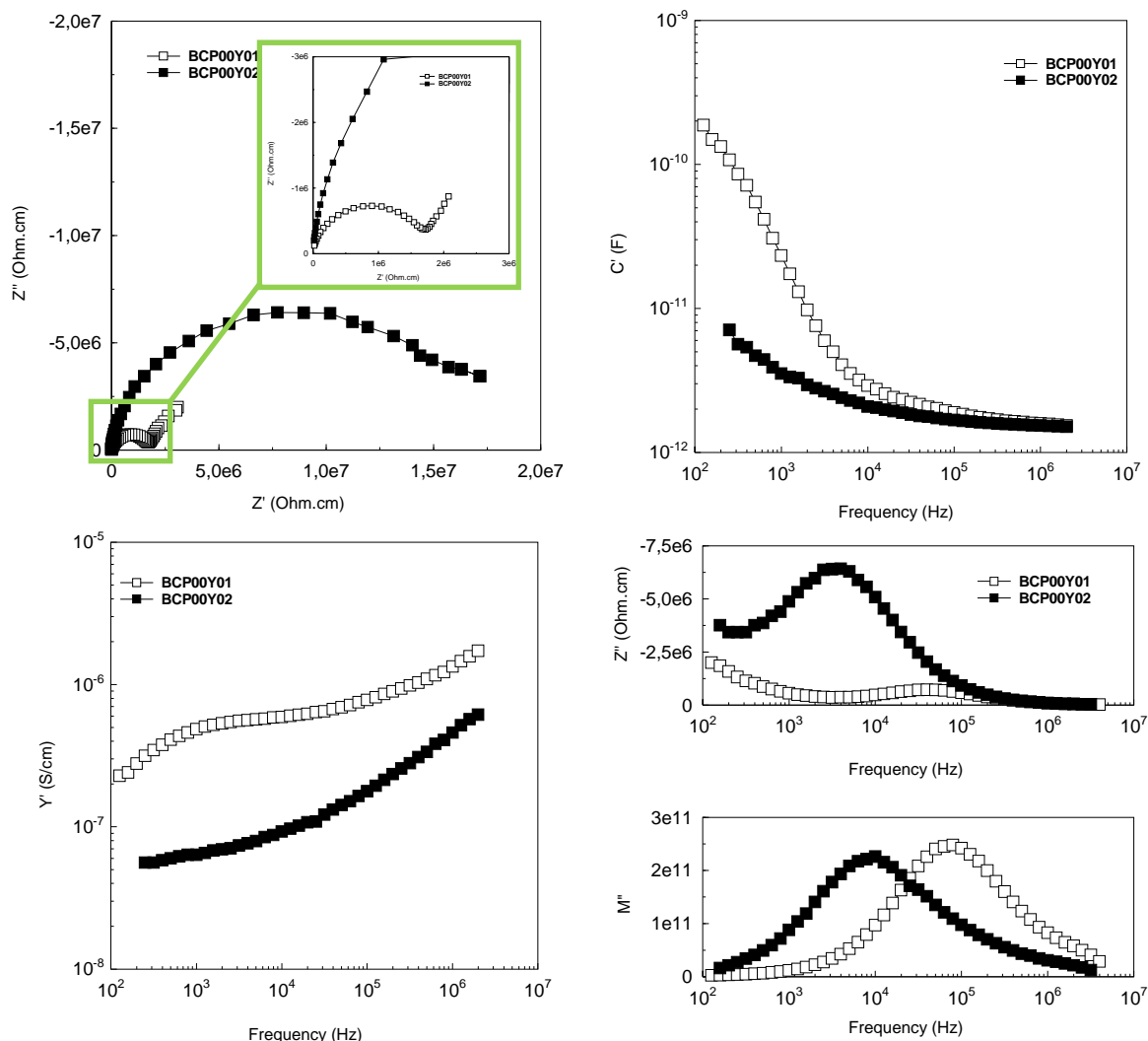


Figura 4.28. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de BCP00Y01 y BCP00Y02 a temperatura ambiente

En la figura 4.29 se muestra la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), la admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y el módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de la muestra BCP045Y01 a la temperatura de -103 , 45 y 265°C . En esta figura se ve la evolución del compuesto frente a la temperatura. Se aprecia el aumento de la conductividad cuando aumenta la temperatura, comportamiento de esperar en los semiconductores, en la representación de la capacidad frente a la frecuencia (C' vs f) y en la disminución de los valores de la representación compleja de la impedancia (Z' vs Z'').

Como consecuencia del aumento de la conductividad debido al aumento de la temperatura, se puede observar a la temperatura de 265°C que comienza a producir un fenómeno con

capacidad de 10^{-6} F, lo que implicaría según la tabla 1.8 fenómenos interfase-muestra que probablemente dé cabida a conductividades protónicas a altas temperaturas.

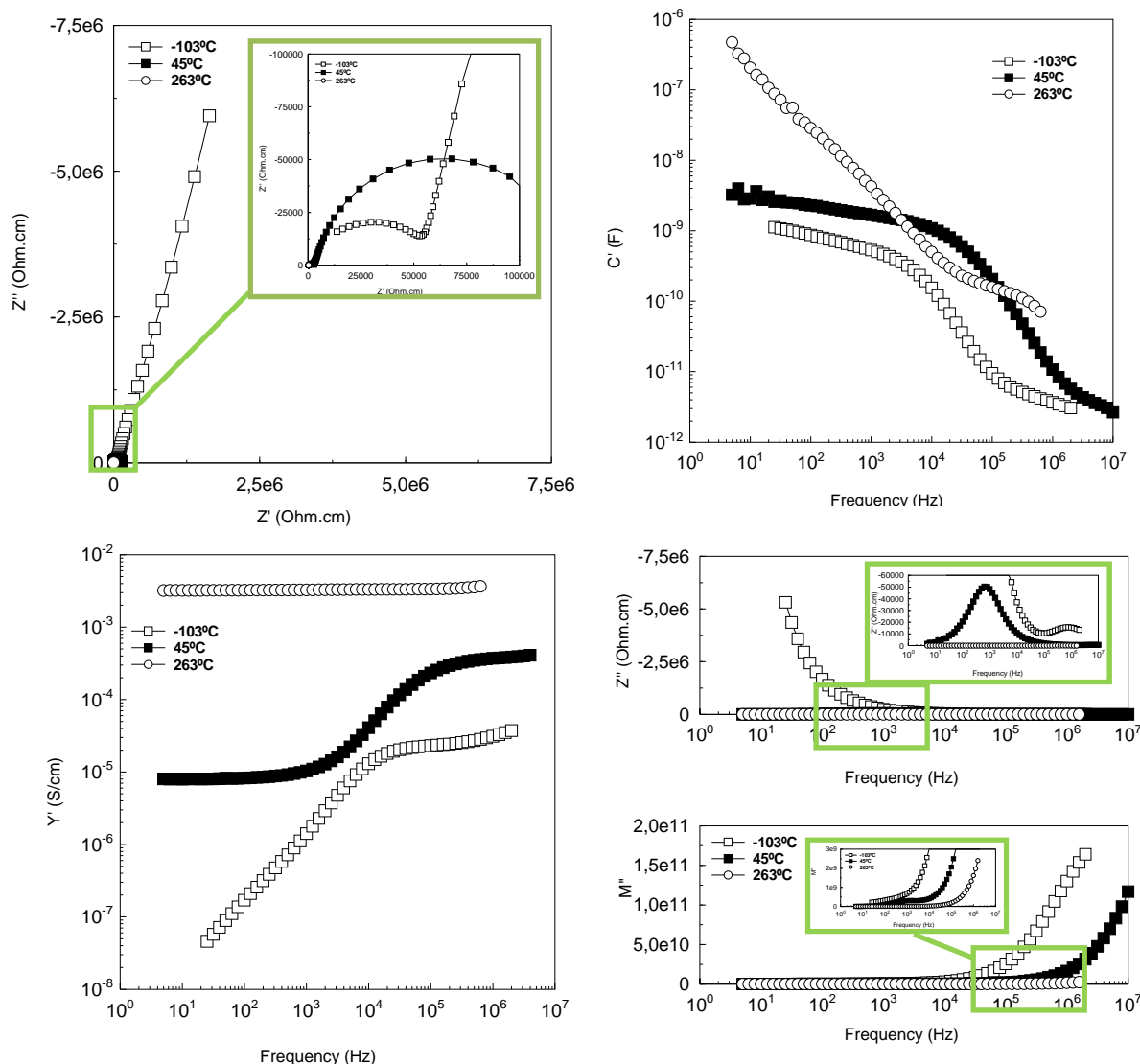


Figura 4.29. Representación compleja de la impedancia (Z' vs Z''), capacidad frente a la frecuencia (C' vs f), admitancia frente a la frecuencia (Y' vs f), la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) y módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) de BCP045Y01a a la temperatura de -103, 45 y 265°C

Si una vez representado el equivalente circuital de las muestras se representa la conductividad del *bulk* frente a la inversa de la temperatura en una gráfica de tipo Arrhenius se mostrarían las figuras 4.30 y 4.31 que se analizan a continuación.

El aumento de temperatura (desplazamiento hacia la izquierda en la gráfica) tiene como consecuencia un aumento en la conductividad para todas las muestras lo que implica que son materiales semiconductores.

En la figura 4.30 se exponen los valores de conductividad del “bulk” frente a la temperatura, desde temperatura ambiente hasta temperaturas altas de las muestras con mayor conductividad protónica (BCP00Y01 y BCP02Y01 para la *Serie 1* y BCP00Y02 y BCP02Y02 para la *Serie 2*).

Si comparamos la conductividad de estos compuestos en un valor de temperatura en torno a 200°C ($1000/T \approx 2,1\text{K}^{-1}$) se pasa de un valor de $5,5 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra BCP00Y01 a $1 \cdot 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra BCP02Y01 en la *Serie 1* y de $1 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra BCP00Y02 a $3 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra BCP02Y02. Se comprueba que los valores de conductividad de la *Serie 1* (izquierda de la figura 4.29) son mayores que los mostrados por la *Serie 2* (derecha de la figura 4.29).

En ambos casos se aprecia como en la figura anterior, que la inclusión de praseodimio en el material disminuye la energía de activación, desde 0,52eV para la muestra BCP00Y01 y 0,30eV para la muestra BCP02Y01 en la *Serie 1* y 0,59eV para la muestra BCP00Y02 y 0,32eV para la muestra BCP02Y02 para la *Serie 2*, lo que indica una presencia creciente de conductividad electrónica.

En la muestra BCP00Y01 se obtiene una conductividad a temperatura de 600°C (extrapolando la recta) de $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, valores algo inferiores a los obtenidos por diversos investigadores a esa temperatura de ese mismo material, que alcanzan en torno a $0,01 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, que a su vez es muy próximo a los que se obtienen en el compuesto BCP02Y01.

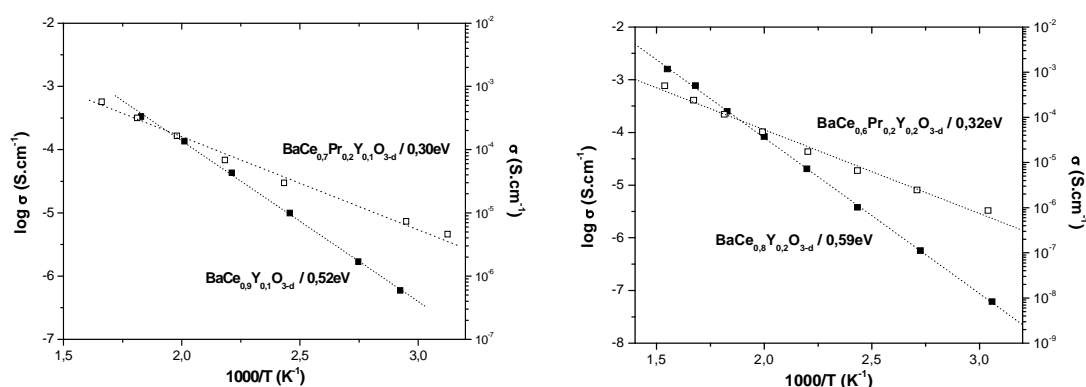


Figura 4.30. Valores de conductividad del “bulk” frente a la temperatura (temperatura ambiente-alta) de la muestras con mayor conductividad protónica. De la *Serie 1* (izquierda) se exponen las muestras BCP00Y01 (negro) y BCP02Y01 (blanco) y de la *serie 2* (derecha) se exponen las muestras BCP00Y02 (negro) y BCP02Y02 (blanco).

Por último, en la figura 4.31 se muestran los valores de conductividad frente a temperaturas bajas de las muestras con mayores contenidos en praseodimio. En estas gráficas se pierde la linealidad de tipo Arrhenius y que a muy bajas temperaturas la energía de activación de los materiales tiende a cero. Una posible explicación al descenso de la conductividad con la temperatura, si se relaciona con la ecuación 1.27, donde todos los términos son constantes menos la concentración de electrones (n) o huecos (p), sería que un descenso de la concentración de los electrones o huecos disminuye la conductividad.

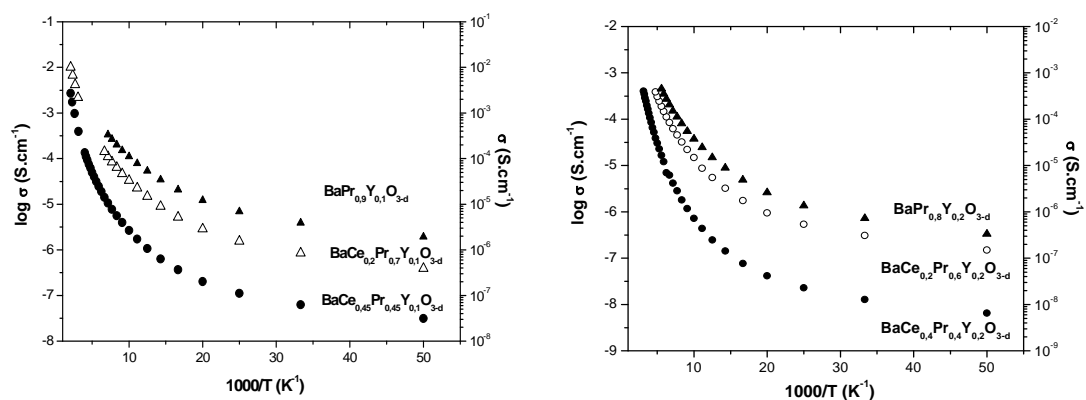


Figura 4.31. Valores de conductividad del “bulk” frente a la temperatura (temperatura ambiente-baja). De la Serie 1 (izquierda) se exponen las muestras BCP045Y01, BCP07Y01 y BCP09Y01 y de la serie 2 (derecha) se exponen las muestras BCP04Y02, BCP06Y02 y BCP08Y02.

5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se obtienen las siguientes conclusiones de la síntesis y de la caracterización estructural:

- Se ha conseguido sintetizar con éxito por el método cerámico los materiales con una composición de $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0 - 0,2 - 0,45 - 0,7 - 0,9$ y $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ con $x = 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$.
- En todos los casos se obtiene materiales con estructura tipo perovskita a partir de 1200°C .
- La formación de la estructura tipo perovskita concuerda con lo esperado por sus *factores t de Goldschmidt* y *octaédrico*.
- En general, a una temperatura de 1500°C presentan una mayor y más alta cristalinidad.
- Mediante un *refinamiento de Rietveld* con aceptables factores de bondad de ajuste, todos los compuestos se adaptaron a una estructura ortorrómbica con un G.E. *Pbnm* (62), excepto el compuesto $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ que tiene una estructura monoclinica con un G.E. *I2/m* (12).
- Los parámetros de red disminuyen según aumenta el contenido de praseodimio, ya que el radio de Pr^{4+} es menor que el del Ce^{4+} . A esto habría que añadir que:
 - El sistema $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ se adapta a lo esperado por la *Ley de Vegard* de acuerdo con los radios iónicos en coordinación octaédrica.
 - El sistema $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ se adapta a lo esperado por la *Ley de Vegard*, excepto la muestra $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.
 - Al aumentar el porcentaje de itrio disminuye el volumen de la celda, a pesar de que presente un mayor radio iónico debido a que la posible expansión debido al radio se compensa por la presencia de vacantes.
- Por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y combinando los resultados con el *refinamiento de Rietveld* se confirma la existencia de una fase única en todas las muestras.
- A medida que aumenta el contenido en praseodimio, aumenta el tamaño de grano. En cuanto a la microestructura de los materiales, todas muestran una gran homogeneidad, excepto la muestra $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ que presenta dos morfologías. Cabría mencionar que existe un pequeño porcentaje que no influye en la composición general de pequeños granos formados principalmente por itrio.
- Los microanálisis realizados mediante *EDS* muestra una estequiometría muy próxima a la nominal.
- La introducción de praseodimio en la estructura en detrimento del cerio mejora la sinterabilidad del compuesto, y por ende, su densidad.
- El empleo de un proceso *CIP* intermedio entre la compactación uniaxial y la sinterización mejoran los valores de densidad.

Y respecto a la caracterización eléctrica:

- Los materiales estudiados presentan un comportamiento semiconductor, es decir, aumenta su conductividad al aumentar la temperatura.
- En una atmósfera al aire, la sustitución del cerio por praseodimio aumenta la conductividad del compuesto hasta en varios órdenes de magnitud y disminuye la energía de activación. En torno a 200°C ($1000/T \approx 2,1K^{-1}$) se pasa de un valor de conductividad de $5,5 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ para la muestra $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ a $1 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ para la muestra $BaCe_{0,7}Pr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ en el primer sistema: $BaCe_{0,9-x}Pr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$; y de $1 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ para la muestra $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ a $3 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ para la muestra $BaCe_{0,6}Pr_{0,2}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ en el segundo sistema: $BaCe_{0,8-x}Pr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$. También se observa que el primer sistema tiene una mayor conductividad que el segundo. La energía de activación disminuye de 0,52eV para la muestra $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ a 0,30eV para la muestra $BaCe_{0,7}Pr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ en el primer sistema ($BaCe_{0,9-x}Pr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$); y de 0,59eV para la muestra $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ y 0,32eV para la muestra $BaCe_{0,6}Pr_{0,2}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ para el segundo sistema ($BaCe_{0,8-x}Pr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$).
- El aumento de la cantidad de itrio del 10 al 20% como elemento dopante en el material provoca un descenso de la conductividad, se deduce que existe un máximo óptimo de itrio inferior al 20%.
- En algunos casos, las muestras con poco contenido en praseodimio a bajas frecuencias muestra capacidades en torno a $10^{-6} F$, hecho que invita a pensar una probable conducción protónica a altas temperaturas.
- La muestra $BaCe_{0,7}Pr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ mostró una conductividad de “bulk” de $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ a 600°C y de $0,01 S \cdot cm^{-1}$ para la muestra $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Para este mismo material, se han encontrado estudios con valores próximos al medido.

I. ANEXO: Notación de Kröger-Vink

La notación empleada para la explicación de los defectos puntuales en cristales de la conducción protónica es la de Kröger-Vink, que se explica a continuación.

Esquemáticamente son representados por símbolos con la siguiente estructura:



Donde:

- X representa lo que hay en el sitio, es decir, habría una V si en el sitio hubiese una vacante o si hay un elemento, su símbolo correspondiente.
- El subíndice Y indica la naturaleza del sitio ocupado por el defecto X , esto es, i si ocupa una posición intersticial o un símbolo químico si ocupa su posición.
- El superíndice Z muestra la carga efectiva del ión en el sitio Y :
 - \bullet : carga efectiva positiva (+).
 - $'$: carga efectiva negativa (-).
 - x : carga efectiva neutra.

Por último, se muestran algunos ejemplos de la notación de Kröger-Vink:

- Al_{Al}^x : un ión aluminio situado en una posición de aluminio, con carga neutra.
- V_{Cl}^{\bullet} : una vacante en una posición estructural correspondiente al cloro, con carga positiva.
- $Ca_i^{\bullet\bullet}$: un ión cloro en una posición intersticial, con doble carga positiva.

II. ANEXO: Ensayos DRX

En este primer anexo se muestran otras comparativas de gráficas de las dos series realizadas en este proyecto fin de carrera para complementar el análisis de DRX. Se divide por series y por parámetro constante: temperatura y composición.

Las unidades del eje x son grados ($^{\circ}$) y el del eje y son unidades arbitrarias (u.a.)

Serie 1

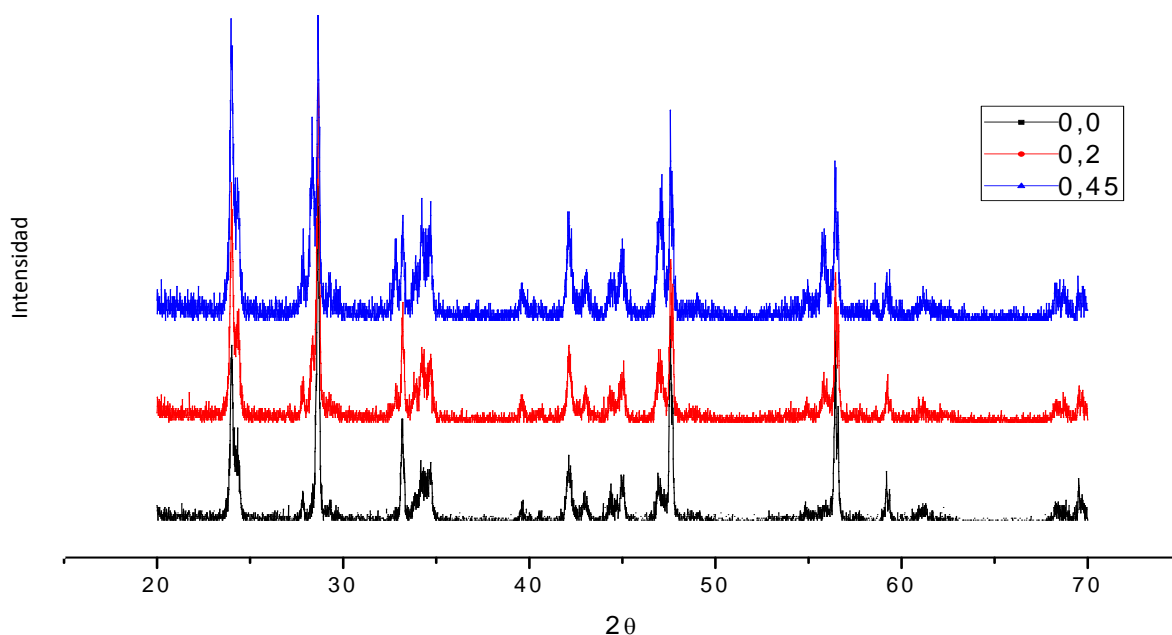


Figura II.1 Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1000°C con $x = 0 - 0,2 - 0,45$

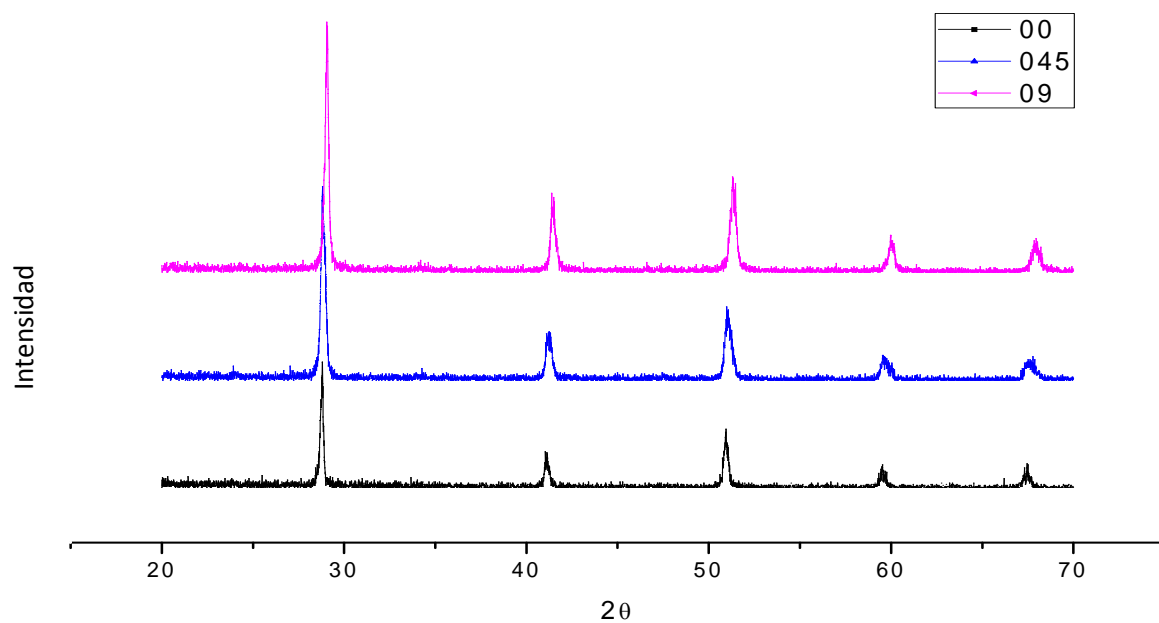


Figura II.2. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C con $x = 0 - 0,45 - 0,9$

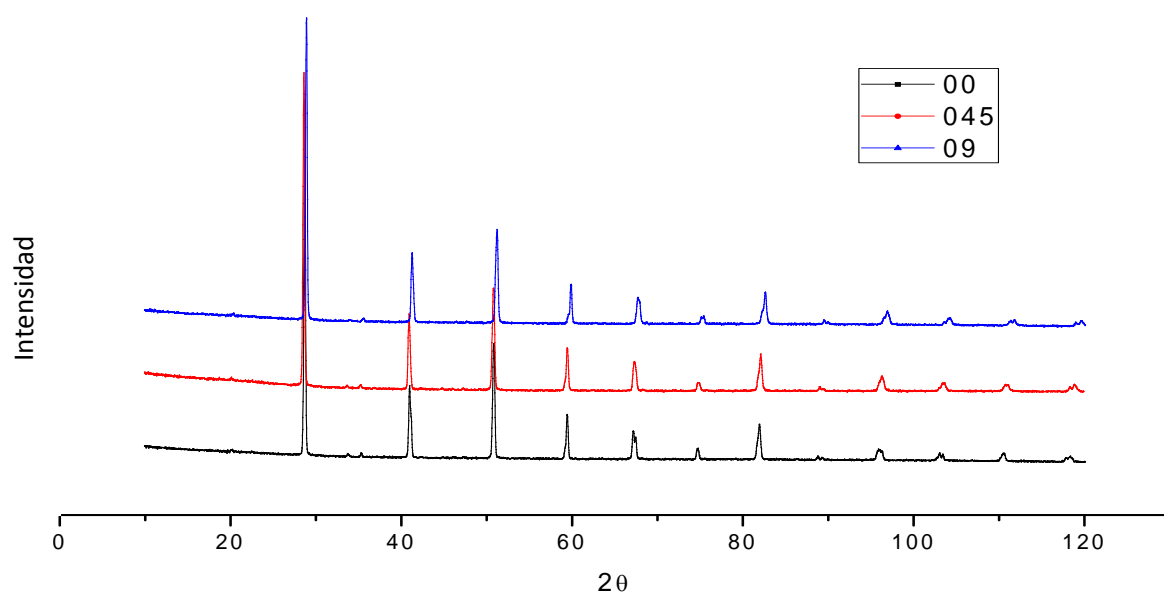


Figura II.3. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1500°C con $x = 0 - 0,45 - 0,9$

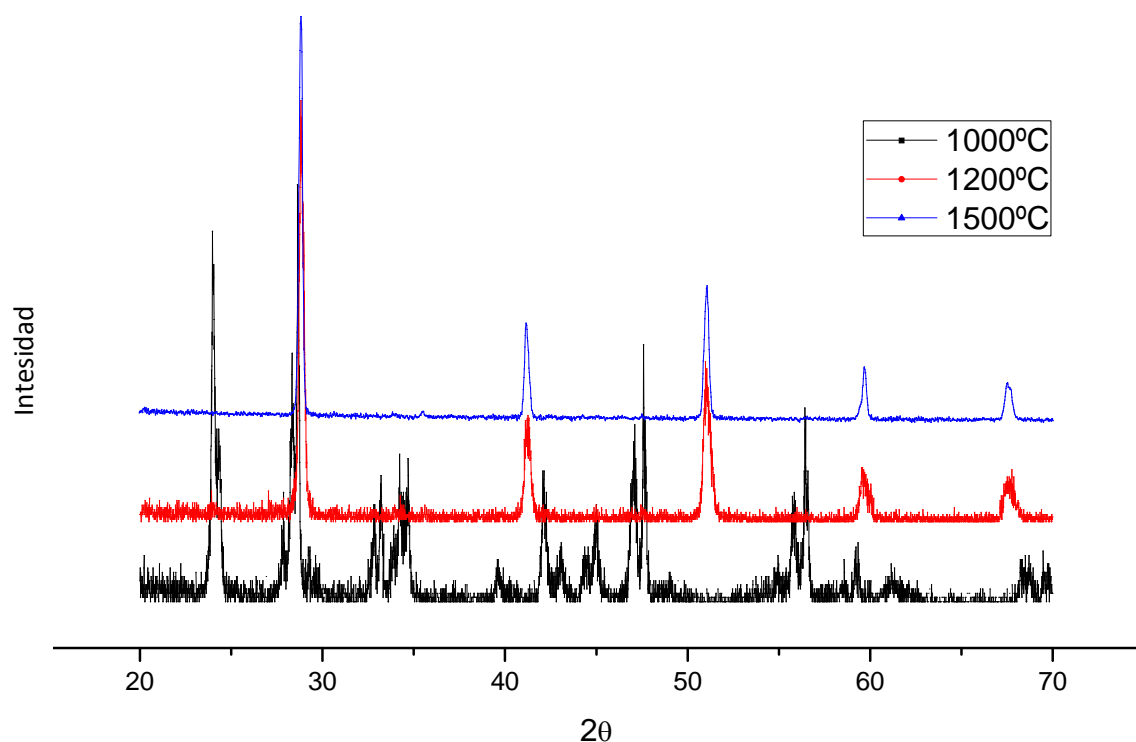


Figura II.4. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0.45}\text{Pr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1000°C, 1200°C y 1500°C

Serie 2

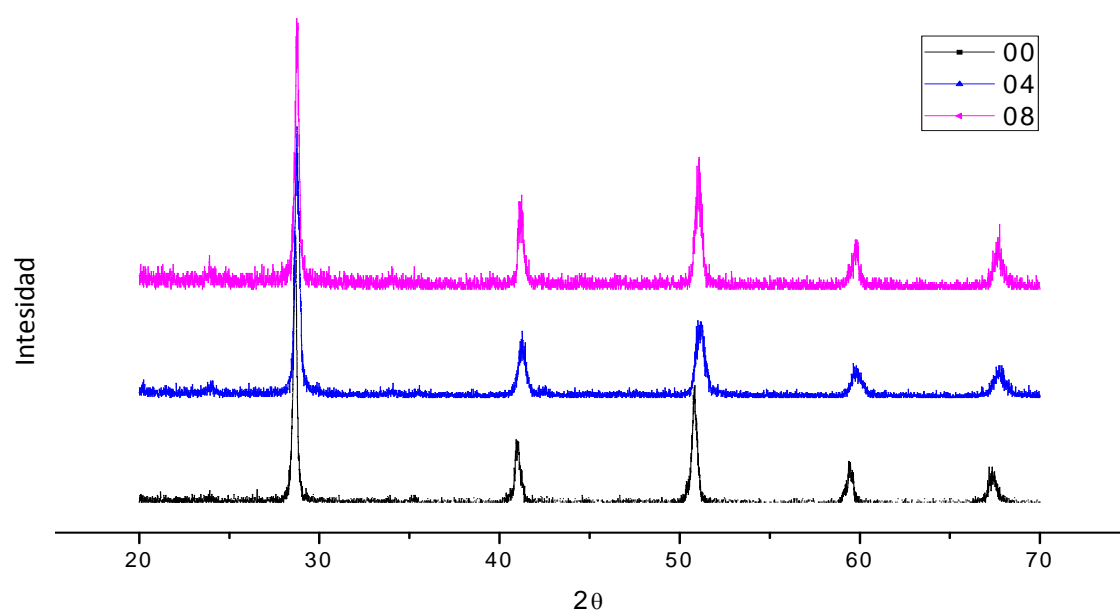


Figura II.5. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$

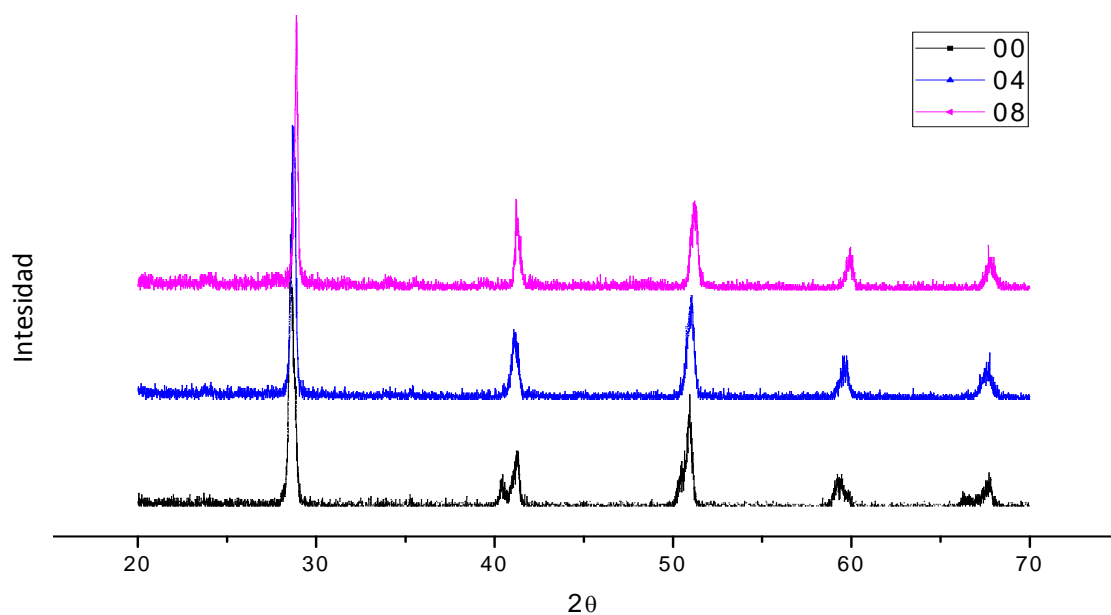


Figura II.6. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1300°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$

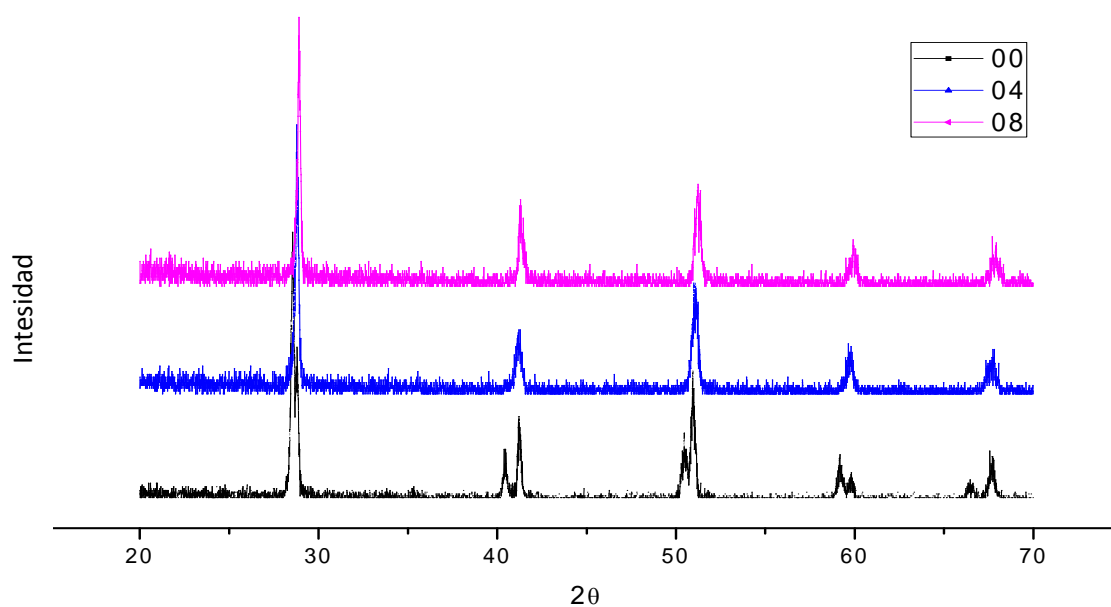


Figura II.7. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1400°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$

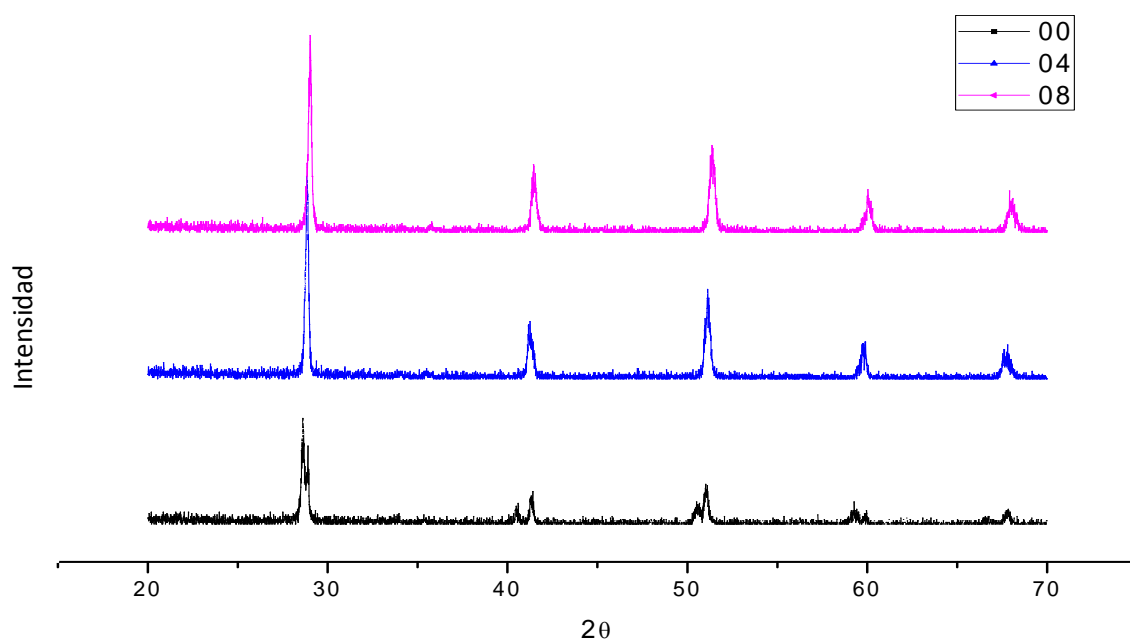


Figura II.8. Difractogramas del sistema $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1500°C con $x = 0 - 0,4 - 0,8$

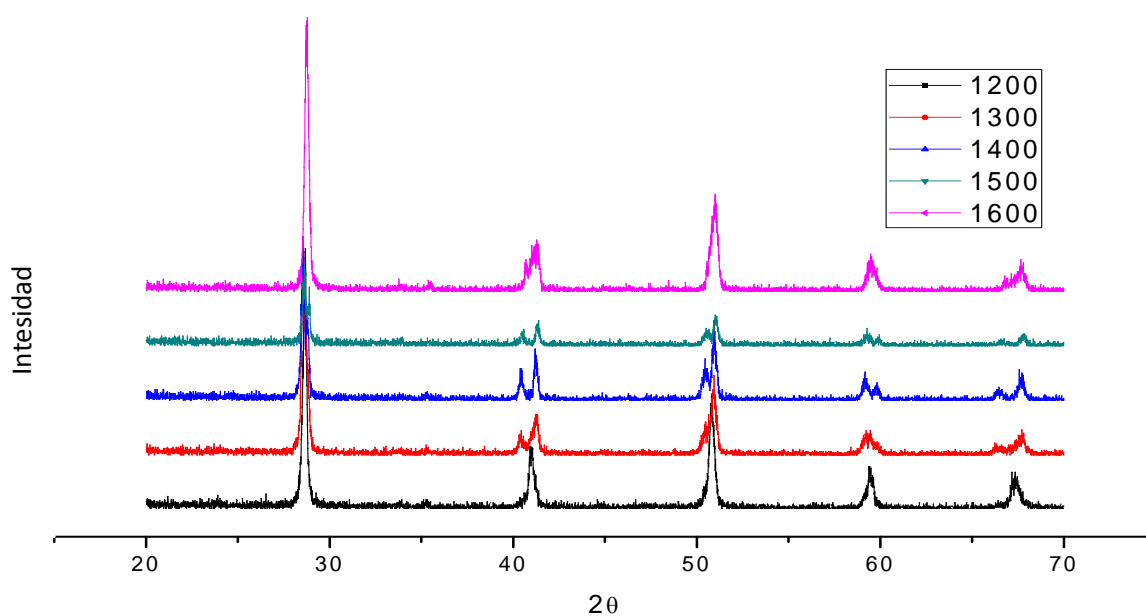


Figura II.9. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C , 1300°C , 1400°C , 1500°C y 1600°C

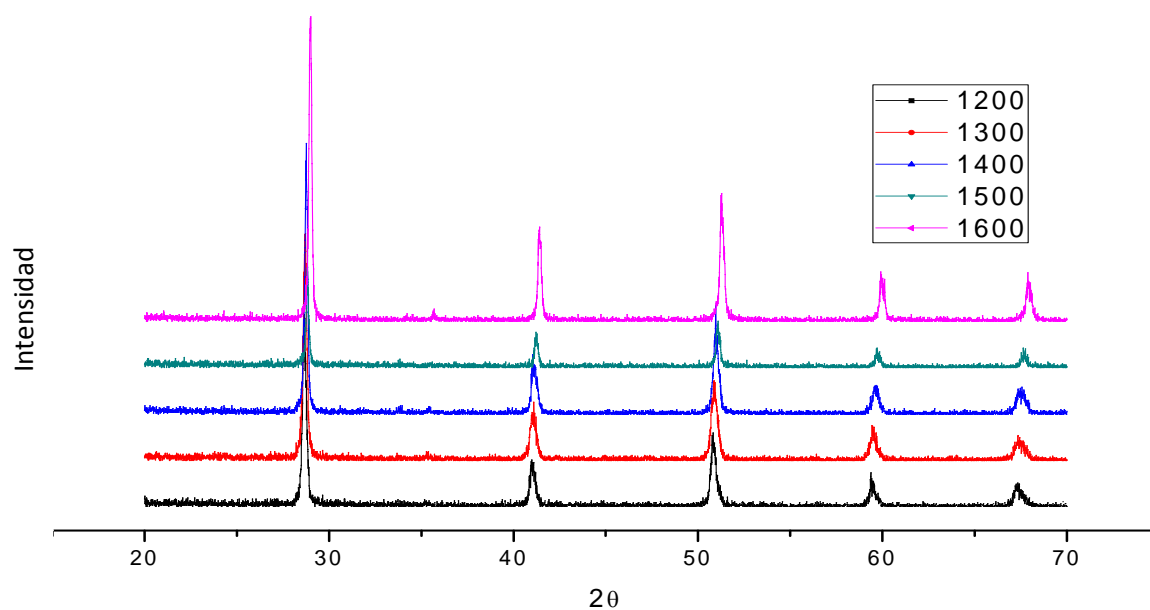


Figura II.10. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C

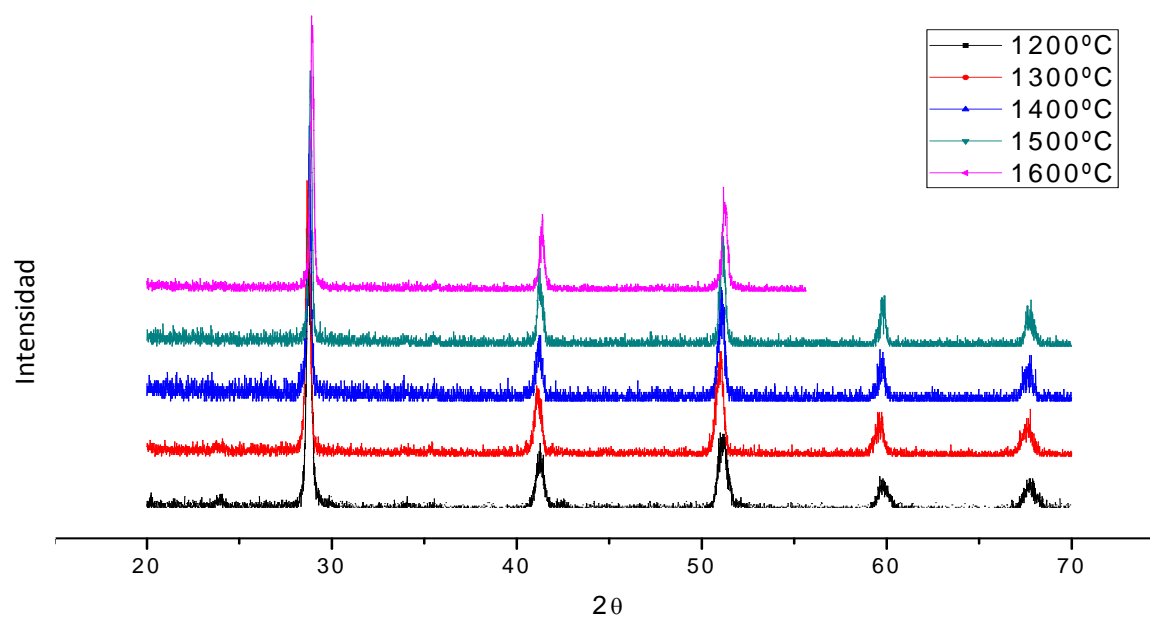


Figura II.11. Difractogramas de la muestra $\text{BaCe}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C

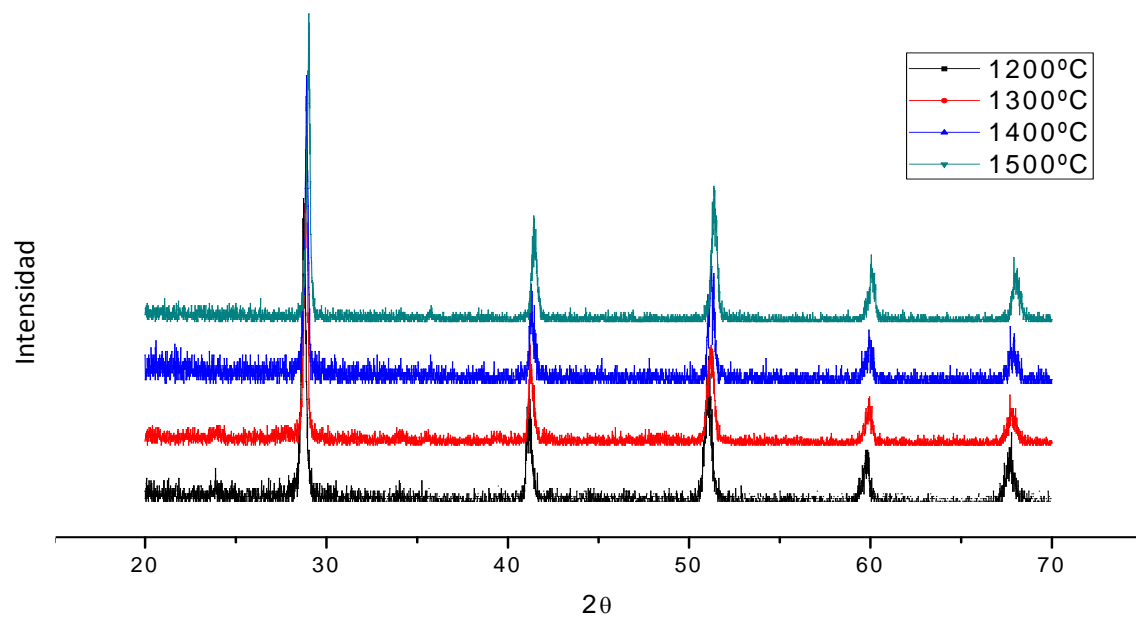


Figura II.12. Difractogramas de la muestra $\text{BaPr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a la temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C y 1500°C

III. ANEXO: Medidas de densidad

Se incorporan todos los datos medidos para la obtención de las densidades cuyos resultados se emplean en el apartado 5.4 y se explica en el 4.1.1.

El diámetro permanece constante para las pastillas con el mismo tratamiento térmico.

Densidad geométrica:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 e}$$

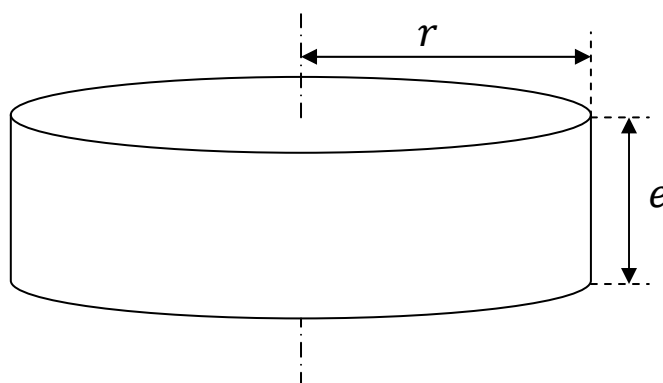


Figura III.1. Representación geométrica de una pastilla tras el proceso de compactación

$$e_{med} = \frac{e_1 + e_2 + e_3}{3} \quad (IV.1)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{\phi^2}{4} \cdot e_{med}} \quad (IV.2)$$

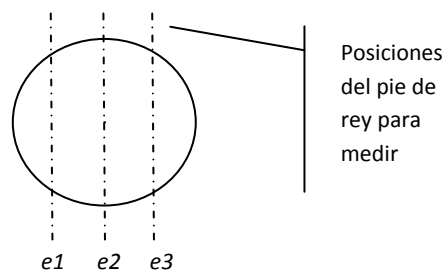


Figura III.2. Medida del espesor

- Serie 1: $BaCe_{0,9-x}Pr_xY_{0,1}O_3$

Tabla III.1. Serie 1, $T^a=1500^{\circ}C$ (CIP)					
	X=00	X=02	X=045	X=07	X=09
ϕ (mm)			7,81		
e_1 (mm)	1,16	1,35	1,34	1,67	1,4
e_2 (mm)	1,15	1,35	1,34	1,65	1,4
e_3 (mm)	1,14	1,36	1,36	1,64	1,4
e_{med} (mm)	1,15	1,35	1,35	1,65	1,4
m(g)	0,2527	0,3044	0,3080	0,3939	0,3482
ρ (g/l)	4,58	4,69	4,77	4,98	5,19

Tabla III.2. Serie 1, $T^a=1500^{\circ}\text{C}$

	X=00	X=02	X=045	X=07	X=09
$\phi(\text{mm})$			7,91		
$e_1(\text{mm})$	1,92	0,90	0,95	0,94	1,03
$e_2(\text{mm})$	1,93	0,92	0,94	0,95	1,03
$e_3(\text{mm})$	1,92	0,91	0,94	0,94	1,05
$e_{\text{med}}(\text{mm})$	1,92	0,91	0,94	0,94	1,04
$m(\text{g})$	0,4113	0,2073	0,2191	0,2221	0,2654
$\rho(\text{g/l})$	4,36	4,65	4,70	4,79	5,13

Tabla III.3. Serie 1, $T^a=1400^{\circ}\text{C}$

	X=00	X=02	X=045	X=07	X=09
$\phi(\text{mm})$			8,00		
$e_1(\text{mm})$	1,52	1,31	1,65	1,89	1,35
$e_2(\text{mm})$	1,48	1,32	1,65	1,83	1,34
$e_3(\text{mm})$	1,53	1,32	1,67	1,82	1,35
$e_{\text{med}}(\text{mm})$	1,51	1,32	1,66	1,85	1,35
$m(\text{g})$	0,3195	0,2848	0,3730	0,4243	0,3184
$\rho(\text{g/l})$	4,21	4,30	4,48	4,57	4,70

Tabla III.4. Serie 1, $T^a=1300^{\circ}\text{C}$

	X=00	X=02	X=045	X=07	X=09
$\phi(\text{mm})$			8,05		
$e_1(\text{mm})$	1,72	1,49	1,56	1,56	1,62
$e_2(\text{mm})$	1,75	1,55	1,55	1,54	1,67
$e_3(\text{mm})$	1,79	1,54	1,54	1,54	1,66
$e_{\text{med}}(\text{mm})$	1,75	1,53	1,55	1,55	1,65
$m(\text{g})$	0,3630	0,3270	0,3494	0,3567	0,3920
$\rho(\text{g/l})$	4,07	4,20	4,43	4,53	4,67

- Serie 2: $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Pr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$

Tabla III.5. Serie 2, $T^a=1500^{\circ}\text{C}$ (+24h)

x	00	02	04	06	08
$\phi(\text{mm})$			7,82		
$e_1(\text{mm})$	1,63	1,45	1,36	1,52	1,39
$e_2(\text{mm})$	1,65	1,44	1,39	1,54	1,41
$e_3(\text{mm})$	1,64	1,43	1,40	1,52	1,41
$e_{\text{med}}(\text{mm})$	1,64	1,44	1,38	1,53	1,40
$m(\text{g})$	0,3569	0,3078	0,3149	0,3501	0,3277
$\rho(\text{g/l})$	4,57	4,45	4,74	4,77	4,86

Tabla III.6. Serie 2, Tª=1500°C

x	00		02		04		06		08	
P	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
φ(mm)	7,91									
e ₁ (mm)	1,46	1,52	1,34	1,18	1,13	1,24	1,51	1,21	1,42	1,21
e ₂ (mm)	1,49	1,53	1,33	1,18	1,12	1,24	1,52	1,22	1,44	1,23
e ₃ (mm)	1,50	1,53	1,34	1,18	1,14	1,25	1,53	1,21	1,44	1,22
e _{med} (mm)	1,48	1,53	1,34	1,18	1,13	1,24	1,52	1,21	1,43	1,22
m(g)	0,3337	0,3392	0,2848	0,2532	0,2598	0,2831	0,3598	0,2708	0,3375	0,2864
ρ(g/l)	4,58	4,52	4,34	4,37	4,68	4,63	4,82	4,54	4,79	4,78

Tabla III.7. Serie 2, Tª=1400°C

X	00		02		04		06		08	
P	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
φ(mm)	7,99									
e ₁ (mm)	1,49	1,34	-	1,73	1,32	1,65	1,72	1,27	1,67	1,27
e ₂ (mm)	1,43	1,19	-	1,62	1,38	1,55	1,63	1,27	1,67	1,26
e ₃ (mm)	1,37	1,17	-	1,61	1,27	1,48	1,43	1,25	1,67	1,21
e _{med} (mm)	1,43	1,23	-	1,65	1,32	1,56	1,59	1,26	1,67	1,25
m(g)	0,3014	0,2547	-	0,3322	0,2584	0,3205	0,3302	0,2879	0,3800	0,2776
ρ(g/l)	4,20	4,12	-	4,01	3,89	4,10	4,13	4,55	4,54	4,44

Densidad teórica:

$$\rho_{teórica} = \frac{Z \cdot Pm}{V \cdot N_A} \quad (III.3)$$

Tabla III.8. Densidades teóricas cristalográficas

Elemento	Ba	Ce	Pr	Y	C	O
Pm (g/mol)	137,3270	140,1160	140,9077	88,9059	12,0107	15,9994
Z (nº atm)	20					
Nº Avogadro	6,022·10 ²³					
Serie 1						
x	00	02	045	07	09	
V (Å³)	340,57	337,83	336,74	334,32	333,74	
ρ ^{teórica} (g/l)	6,25	6,30	6,33	6,37	6,39	
Serie 2						
x	00	02	04	06	08	
V (Å³)	339,21	334,96	334,57	333,47	331,06	
ρ ^{teórica} (g/l)	6,17	6,25	6,26	6,29	6,34	

Densidad relativa:

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \quad (III.4)$$

Tabla III.9. Densidad relativa (%) de los compuestos comparada con la densidad geométrica					
Serie 1 $BaCe_{0.9-x}Pr_xY_{0.1}O_3$					
Tª\ x	0	0.2	0.45	0.7	0.9
1500 (CIP)	73,23	74,50	75,48	78,17	81,26
1500	69,72	73,81	74,29	75,20	80,35
1400	67,38	68,29	70,81	71,70	73,62
1300	65,11	66,74	70,02	71,08	73,06
Serie 2 $BaCe_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_3$					
Tª\ x	0	0.2	0.4	0.6	0.8
1500 (+24h)	74,01	71,22	75,66	76,06	76,73
1500	74,17	69,963	74,69	76,34	75,62
1500	73,25	69,99	73,97	72,15	75,39
1400	68,11	-	62,17	65,74	71,62
1400	66,73	64,08	65,41	72,30	70,08

BIBLIOGRAFÍA

- [1.1] P. Gómez. *Pilas de combustible. Energía sin humos*. Revista “Mundo Científico” nº233. 2002.
- [1.2] U. Bossel. *The Birth of the Fuel Cell 1835-1845*. The European Fuel Cell Forum. Switzerland, 2000.
- [1.3] *Energy Efficiency and Renewable Energy* U.S. Department of Energy.
- [1.4] *Nuevas Fuentes de Energía (Tema 7 – Pilas de Comsbustible)*. UC3M, curso 2009-10.
- [1.5] *La electrólisis*. Codelco Educa.
- [1.6] G. Caneba. *About Fuel Cells*. Connecticut Hydrogen-Fuel Cell Coalition.
- [1.7] National Fuel Cell Research Center. *Fuel Cell Types*. University of California, Irvine.
- [1.8] U.S. Department of Energy. *Types of Fuel Cell*.
- [1.9] *Pilas de combustible*. Proyecto Hércules.
- [1.10] J.C. Ruíz, J.Canales, D. Marrero, J. Peña, D. Pérez, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez, V.I. Dorta, B. Ballesteros. *Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)*. Centro de la cultura popular canaria. Tenerife, 2008.
- [1.11] M.J. López. *Fabricación y propiedades de conductores protónicos de alta temperatura*. Universidad de Sevilla. Sevilla, 2006.
- [1.12] J. Forschungszentrum. *Fuel Cells. Basic terms and operating principle of a fuel cell electricity generation system*. Institute of Energy and Climate Research (IEK).
- [1.13] M. Ni, D. Leung, M. Leung. *Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte*. China, 2008.
- [1.14] Dr. J.Á. Chávez. *Síntesis y caracterización de electrodos y electrolitos sólidos basados en itria y ceria, para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia*. UNAM. México, 2009.
- [1.15] M. Gómez. *Sistema de generación con pila de combustible de óxido sólido. Capítulo 5*. UNED, 2008.
- [1.16] M. Jaén. *Tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible. II Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales*. ARIEMA, 2004.
- [1.17] Energías Alternativas. *Así funciona una pila de combustible*. Afinidad Eléctrica.
- [1.18] A. Várez, M^aE. Rabanal, B. Levenfeld. *Cerámicas y vidrios, Pilas de combustible*. UC3M.
- [1.19] L. Daza. *Pilas de combustible: llega la tecnología energética del futuro*.
- [1.20] ICMA, CSIC. *Pilas de combustible. Hacia fuentes de energía “más limpias”*.
- [1.21] Advanced Energy Materials Laboratory. *Proton Conducting Laboratory*. School of Mines, Colorado.
- [1.22] M. Yates. *Synthesis of Proton Conducting Ceramic Membranes via Seeded Surface Crystallization*. Department of Chemical Engineering Laboratory for Laser Energetics University of Rochester.
- [1.23] A. Galo. *Energías de solubilidad para complejos dipolares de Eu^{2+} y Mn^{2+} en los halogenuros alcalinos*. UAM. Enero 1986.
- [1.24] J. Román. *Pilas de combustible PEM de alta temperatura*. Madrid, 2008.
- [1.25] Grotthuss mechanism. http://en.wikipedia.org/wiki/Grotthuss_mechanism
- [1.26] D. Reyman. *Transporte de cargas. Conductividad eléctrica*. UAM, curso 2009-10.
- [1.27] K.D. Kreuer. *Proton-Conducting Oxides*. Annu. Rev. Mater. Res. 33, 2003.

- [1.28] Perovskita. <http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>
- [1.29] A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj. Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides. India, 2008.
- [1.30] D. A. Landínez, J. Roa. *Estabilidad química del óxido perovskita complejo Ba_2HoSbO_6 con el superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [1.31] J.A. Alonso, J.L. García, M.T. Fernández, M.A.G. Aranda, M. J. Martínez, M. T. Casais. *Charge Disproportionation in $RNiO_3$ Perovskites: Simultaneous Metal-Insulator and Structural Transition in $YNiO_3$* . España, 1998.
- [1.32] A. Suesca, C. Eduardo. *Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr_2TiMoO_6 utilizando el método de reacción de estado sólido*. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [1.33] A. Hurtado, V. Torres-Heredia, J. Muñoz-Saldaña, F. J. Espinoza, R. A. Vargas, D. Torres-Torres, M. A. Hernández, J. González-Hernández. *Surface texture and tetragonality of mechanically affected powders and sintered ceramics of $BaTiO_3$* . Materials Research Innovations, 2009, 13, 391.
- [1.34] C. Li, K.C. Kwan, P. Wu. *Formability of ABO_3 perovskites*. Singapore, 2003.
- [1.35] K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran. *The crystal structures and phase transitions in Y-doped $BaCeO_3$: their dependence on Y concentration and hydrogen doping*. Argonne National Laboratory, 2000.
- [1.36] K. Ouzauit, A. Benlhachemi, H. Benyaich, J. P. Dallas, S. Villain, J.A. Musso, J.R. Gavarri. *Electrical conductivity of $BaCeO_3$ synthesized by new sol-gel method*. Marruecos – Francia, 2008.
- [1.37] R. Costa, J. Hafsaoui, A. P. Almeida, A. Grosjean, M. Caruel, A. Chesnaud, A. Theorel. *Tape Casting of Proton Conducting Ceramic Material*. Francia.
- [1.38] J. Alarcón. *Química de materiales cerámicos*, Universidad de Valencia.
- [1.39] P. Escribano. *Resumen preparación de nanomateriales*. Universitat Jaume I.
- [1.40] C. J. Brincker, G.W.Scherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990.
- [1.41] Y. Ochoa, Y. Ortegón, J.E. Rodríguez. *Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema*. Universidad del Cauca, 2009.
- [1.42] J.R. Muñoz, S. Gaona, A.E. Ramírez, F. Jurado, A. Caneiro. *Síntesis y caracterización de polvos cerámicos de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ por el método de coprecipitación controlada*. Venezuela, 2009.
- [1.43] J.E. Rodríguez, A.C. Caballero, M. Villegas. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001.
- [1.44] J. García, F. Espiell, M. Segarra, A. Calleja. *Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante método de combustión de geles de acrilamida*. Barcelona, 2007.
- [1.45] A.I. Bárcena, I. Mena, M^a.E. Rabanal. *Síntesis y caracterización de partículas nanoestructurales del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ con un porcentaje atómico del 1% en europio y del sistema Gd_2O_3* . UC3M, 2010.
- [1.46] A. Várez, M.E. Rabanal, B. Levenfeld. *Cerámica y vidrio (Bloque I – Obtención y Conformado de Cerámicas)*. UC3M.
- [1.47] J.M. Torralba. *Tecnología de Polvos (Tema 5. Sinterización)*. UC3M, 2011.
- [1.48] V.J. Lorenzo. *Sinterizado*. Materiales, Revista nº6: “Educación”.
- [1.49] F.J. González. *Caracterización de Materiales. Práctica 4, Difracción de Rayos X*. UC3M, 2011.
- [1.50] M.P. Pindado. *Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos de litio para su aplicación en baterías de estado sólido*. UC3M, 2000.

- [1.51] R.A. Young. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Oxford Science Publications, 1996.
- [1.52] M.L. Ramón. *Introducción al Método Rietveld*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [1.53] J.M. Thomas, P. L. Gai. *Electron Microscopy and the Materials Chemistry of Solid Catalysts*. Advances in Catalysis, Volume 48, 2004, pages 171-227.
- [1.54] A. Jiménez, M.A. García. *Química Inorgánica. Parte II: Técnicas Estructurales*. Universidad de Málaga, 2005.
- [1.55] M.J. López. *Fabricación y propiedades de conductores protónicos de alta temperatura*. Universidad de Sevilla. Sevilla, 2006.
- [1.56] F.J. González. *Práctica de Microscopía electrónica de barrido (SEM)*. UC3M, 2008.
- [1.57] Å.K. Rudolphi. *Scanning Electron Microscope (SEM) and Scanning Probe Microscope (SPM)*. Dept. of Engineering Sciences. Ångströmlaboratoriet, Sweden.
- [1.58] Department of Mechanical Engineering. *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*. Tecnológico de Monterrey.
- [1.59] Institute of Complex Materials. *Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD)*. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Denmark.
- [1.60] A. Martínez. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS). Universidad de Málaga, 2010.
- [1.61] A. Adabache, M. Silva, R. Galván. *El microscopio electrónico de barrido un instrumento útil para la ciencia*. Universidad Autónoma de Aguascalientes.
- [1.62] *Técnicas de laboratorio químico (Práctica 2. Densidad de sólidos)*. Universidad de Antioquia.
- [1.63] J.C. Ruíz, J. Canales, D. Marrero, J. Peña, D. Pérez, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez, V.I. Dorta, B. Ballesteros. *Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)*. Centro de la cultura popular canaria. Tenerife, 2008.
- [1.64] J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá. *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química, UNAM.
- [1.65] J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. University of North Carolina, 1991.
- [1.66] M.P. Maldonado. *Preparación, cristalografía y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON*. Universidad de Málaga, 2004.
- [1.67] J. Peña, D. Pérez, J.C. Ruiz, D. Marrero, P. Núñez, B. Ballesteros, P. Gómez, J. Canales. *II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)*. Real Sociedad Española de Química, 2006.
- [1.68] J.T.S Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West. *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. Advanced Materials 2.1990.
- [3.1] J. Badenes, A. Forés, M. Vicente, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós. *Effect of the synthesis method and praseodymium on the electrical properties of Mg-Cubic Zirconia*. Universitat Jaume I. Castellón, 1999.
- [3.2] L.C. Moreno, J.S. Valencia, J.M. Rendón, D.A. Landínez, J. Roa-Rojas. *Síntesis de la perovskita compleja $Ba_2LaZrO_{5.5}$ mediante el método citrato*. Colombia, 2006.
- [3.3] M.J. López. *Fabricación y propiedades de conductores protónicos de alta temperatura*. Universidad de Sevilla. Sevilla, 2006.
- [3.4] N. Candela. *Procesos Industriales I: Pulvimetalurgia*. Universidad de Nebrija.
- [4.1] K.H. Ryu, S.M. Haile. *Chemical Stability and Proton Conductivity of Doped $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ Solid Solutions*. Solid State Ionics, 1999.

- [4.2] J. Wu. *Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites*. California Institute of Technology, 2005.
- [4.3] R.D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallographica. 751. 1976.
- [4.4] A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj. *Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxide*. The Open Applied Physics Journal. India, 2008.
- [4.5] M.P. Yeste. *Caracterización de óxidos mixtos de Ce, Pr y Zr con propiedades redox de interés en catálisis. Estudio del origen de las modificaciones redox producidas por envejecimiento químico-térmico*. Universidad de Cádiz, 2009.
- [4.6] J. Badenes, A. Forés, M. Vicente, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós. *Effect of the synthesis method and praseodymium on the electrical properties of Mg-Cubic Zirconia*. Universitat Jaume I, 1999.
- [4.7] K.S. Knight. *Solid State Ionics*, 74, 109. 1994.
- [4.8] P.J. Saines, B.J. Kennedy, R.I. Smith. *Structural phase transitions in BaPrO₃*. Materials Research Bulletin 44 (2009) 874-879.
- [4.9] K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U Balachandran. *The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping*. USA, 2000.
- [4.10] P.A. Miguel. *Verificación de la ley de Vegard en el sistema UN-UC*. Argentina.
- [4.11] P. Kuusma. *Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the Multi-Elemental Analysis of Medieval Glass*. University of Helsinki. Finland, 2000.
- [4.12] P. Babilo, T. Uda, S.M. Haile. *Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity*. California Institute of Technology, 2007.
- [4.13] S. L. Reis, E. N. S. Muccillo. *Effect of attrition milling and calcination temperature on phase composition of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate*. Energy and Nuclear Research Institute. Brazil, 2011.
- [4.14] J. Melnik, J. Luo, K.T. Chuang and A.R. Sanger. *Stability and Electric Conductivity of Barium Cerate Perovskites Co-Doped with Praseodymium*. Canada, 2008.